

# ÜBERFÜHRUNG DES IN ABGASEN, SPEZIELL RAUCHGASEN, ENTHALTENEN SCHWEFELDIOXIDS IN ELEMENTAREN SCHWEFEL

Ein Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwefeldioxid  
in hochsiedenden organischen Flüssigkeiten, deren Regenerierung,  
sowie der Hydrolyse von Schwefelkohlenstoff und intermediär  
auftretenden Verbindungen

von

Georg Härtel

Erlangen, 1980







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546219\\_0051](https://archive.org/details/IA41546219_0051)

# ÜBERFÜHRUNG DES IN ABGASEN, SPEZIELL RAUCHGASEN, ENTHALTENEN SCHWEFELDIOXIDS IN ELEMENTAREN SCHWEFEL

Ein Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwefeldioxid  
in hochsiedenden organischen Flüssigkeiten, deren Regenerierung,  
sowie der Hydrolyse von Schwefelkohlenstoff und intermediär  
auftretenden Verbindungen

Der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Grades  
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt  
von

Georg Härtel

Erlangen, 1980



Als Dissertation genehmigt von der  
Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: 7.01.1980

Tag der Promotion: 30.04.1980

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. H. Hofmann

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Trenntechnik, des Institutes für Technische Chemie, der Universität Erlangen - Nürnberg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. S. Peter möchte ich an dieser Stelle für seine vielseitige Unterstützung und zahlreichen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Frau R. Eckstein danke ich für ihre tatkräftige Hilfe bei der Ermittlung des umfangreichen experimentellen Materials, neben allen Mitarbeitern des Gesamtinstitutes, die durch ihre Unterstützung bei der Erstellung der Apparaturen und der Verarbeitung der experimentellen Ergebnisse am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Erlangen, im Januar 1980

Georg Härtel



# Inhaltsverzeichnis

## I Zusammenfassung

## II Herleitung des Themas

|                                                              | Seite |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Die Löslichkeit von $\text{SO}_2$ in organischen Medien   |       |
| 1.1 Stoffeigenschaften des $\text{SO}_2$                     | 1     |
| 1.2 Konzentrationsbereiche für $\text{SO}_2$                 | 4     |
| 1.3 Anforderungen an die Waschmittel                         | 6     |
| 1.3.1 Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten           | 10    |
| 1.4 Thermodynamik der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten |       |
| 1.4.1 Gleichgewicht bei physikalischer Absorption            | 17    |
| 1.4.2 Gleichgewicht bei chemischer Absorption                | 20    |
| 1.4.3 Löslichkeitskoeffizienten                              | 23    |
| 1.5 Experimentelle Untersuchungsmethoden und Apparaturen     |       |
| 1.5.1 Bestimmung der Viskosität                              | 25    |
| 1.5.2 Bestimmung der Dichte                                  | 25    |
| 1.5.3 Gravimetrische Bestimmung von $\text{SO}_2$            | 27    |
| 1.5.4 Löslichkeitsbestimmung nach der Gas-sättigungsmethode  | 27    |
| 1.5.5 Löslichkeitsbestimmung nach der Entgasungsmethode      | 29    |
| 1.5.6 Löslichkeitsbestimmung nach der Dampfdruckmethode      | 30    |

|           |                                                                           |    |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.5.7     | Gaschromatographische Analysen                                            |    |
| 1.5.7.1   | Untersuchung der Gasphasenzusammensetzung                                 | 33 |
| 1.5.7.2   | Untersuchung der Flüssigphasenzusammensetzung                             | 33 |
| 1.5.8     | Spektroskopische Untersuchung der Bindungsart                             | 34 |
| 1.5.9     | Apparatur zur kontinuierlichen Dosierung von Gasgemischen                 | 35 |
| 1.5.10    | Apparatur zur kontinuierlichen Absorption                                 | 40 |
| 1.6       | Experimentelle Ergebnisse                                                 |    |
| 1.6.1     | Auswertung der Meßwerte                                                   | 42 |
| 1.6.2     | Untersuchte Systeme                                                       |    |
| 1.6.2.1   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Kohlenwasserstoffe                            | 42 |
| 1.6.2.2   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Ketone                                        | 44 |
| 1.6.2.3   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Alkohole                                      | 47 |
| 1.6.2.4   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Ether                                         | 51 |
| 1.6.2.5   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Ester                                         |    |
| 1.6.2.5.1 | Phosphorsäureester                                                        | 54 |
| 1.6.2.5.2 | Phthalsäureester                                                          | 64 |
| 1.6.2.5.3 | Sonstige                                                                  | 69 |
| 1.6.2.6   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Sulfone                                       | 70 |
| 1.6.2.7   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / organische Stickstoffverbindungen             |    |
| 1.6.2.7.1 | Aromatische Stickstoffverbindungen                                        | 71 |
| 1.6.2.7.2 | Aliphatische Stickstoffverbindungen                                       | 74 |
| 1.6.2.8   | Die Systeme $\text{SO}_2$ / Polyethylenglykol 400 - Lösungsmittelgemische | 77 |
| 1.6.3     | Diskussion der Ergebnisse aus Absorptionsversuchen                        | 80 |
| 1.6.4     | Bestimmung des Flüssigkeits- zu Gasverhältnisses                          | 82 |

|       |                                                                                                              |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.    | Die Regeneration der beladenen Waschmittel                                                                   |     |
| 2.1   | Einleitung                                                                                                   | 85  |
| 2.2   | Literaturübersicht und Theorie                                                                               | 87  |
| 2.3   | Apparativer Aufbau und experimentelle Vorgehensweise                                                         |     |
| 2.3.1 | Aufbau und Betriebsmöglichkeiten der Apparatur                                                               | 90  |
| 2.3.2 | Füllkörpersäule                                                                                              | 91  |
| 2.4   | Experimentelle Ergebnisse                                                                                    |     |
| 2.4.1 | Direkte Begasung der Waschmittel mit $H_2S$                                                                  | 95  |
| 2.4.2 | Beeinflussung der Aufnahmekapazität der Waschmittel für $SO_2$ und Katalyse der Claus - Reaktion durch Salze | 99  |
| 2.4.3 | Direkte Reduktion des $SO_2$ während des Absorptionsvorganges                                                | 102 |
| 2.5   | Diskussion der Ergebnisse                                                                                    | 105 |
| 3.    | Bereitstellung des zur Regeneration der Waschmittel benötigten Schwefelwasserstoffs                          |     |
| 3.1   | Einleitung                                                                                                   | 106 |
| 3.2   | Literaturübersicht und Theorie                                                                               | 108 |
| 3.3   | Apparativer Aufbau und experimentelle Vorgehensweise                                                         | 113 |
| 3.4   | Experimentelle Ergebnisse                                                                                    | 114 |
| 3.4.1 | Die Reaktion zwischen COS bzw. $CS_2$ mit Aminen                                                             | 115 |
| 3.4.2 | Die Reaktion von $CS_2$ mit heterocyclischen Stickstoffverbindungen                                          | 119 |

|           |                                                                                        |     |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.3     | Die Hydrolyse von $\text{CS}_2$ in Alkalihydroxidlösungen                              | 119 |
| 3.4.3.1   | Hydrolyseverlauf in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration                           |     |
| 3.4.3.1.1 | Die Zerfallskonstanten des Dithiocarbonats in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration | 126 |
| 3.4.3.1.2 | Die Zerfallskonstanten des Trithiocarbonats in Abhängigkeit vom pH - Wert              | 129 |
| 3.4.3.2   | Das Auftreten von Zwischenverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur              | 131 |
| 3.4.3.2.1 | Die Zerfallskonstanten des Di- und Trithiocarbonats in Abhängigkeit von der Temperatur | 134 |
| 3.4.4     | Die Hydrolyse von $\text{CS}_2$ in Alkalihydroxid-Polyethylenglykol 400 - Gemischen    | 136 |
| 3.4.5     | Katalyse der Hydrolyse von $\text{CS}_2$ durch Brönsted - Basen                        | 142 |
| 4.        | Ausblick                                                                               | 146 |
| 5.        | Literaturverzeichnis                                                                   | 148 |
| 6.        | Anhang<br>Tabellen und Diagramme                                                       | 154 |

## I. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wird über Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte von Schwefeldioxid in organischen Medien bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C und einem Druckbereich 0 bis 1 bar berichtet, sowie über deren Beeinflussung durch anwesendes Kohlendioxid. Eine zur kontinuierlichen Dosierung von Gasgemischen geeignete Apparatur wird beschrieben.

Zur Regeneration der beladenen Waschmittel bietet sich die Umsetzung des absorbierten Schwefeldioxids mit Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel an. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit den dazu durchgeführten experimentellen Untersuchungen. Für den in der Herleitung des Themas erwähnten 600 MW-Block würden dabei ca. 10 000 t/a Schwefel anfallen, entsprechend einem Deponievolumen von lediglich 5000 m<sup>3</sup>/a. Die für die Untersuchungen verwendete Umlaufapparatur, bestehend aus Füllkörpersäule, Heißluftthermostat und Pumpen für den Flüssigkeitskreislauf, ist für einen Gesamtgasstrom von 100 Nl/h und für eine maximale Flüssigkeitsbelastung bis 80 l/h ausgelegt.

Der zur Reduzierung des Schwefeldioxids benötigte Schwefelwasserstoff kann durch Reaktion von Schwefel mit Methan erzeugt werden. Dabei entsteht in stöchiometrischen Mengen Schwefelkohlenstoff, der allein schon aus wirtschaftlichen Gründen durch Hydrolyse in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden muß. Im dritten Teil der Arbeit wird über die durchgeführten Untersuchungen zur Hydrolyse von Schwefelkohlenstoff berichtet. Dabei wird auf die intermediär entstehenden Verbindungen Kohlenoxisulfid, Di- und Trithiocarbonat näher eingegangen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß höhermolekulare Glykole, Ester der Phosphorsäure und der Phthalsäure geeignete Absorptionsmedien für Schwefeldioxid sind. So

werden beispielsweise unter den Bedingungen des großtechnisch angewendeten Chiyoda - Prozeßes (  $\text{SO}_2$  - Konzentration im Rauchgas: 1300 ppm, Abgasreinheit 130 ppm, Absorptionstemperatur  $55^\circ\text{C}$ , Atmosphärendruck ), bei Verwendung von Polyethylenglykol 400 als Absorptionsmedium, lediglich 5 l Waschmittel/ $\text{Nm}^3$  Rauchgas benötigt. Mit diesen Stoffen lassen sich zudem höhere Waschttemperaturen (  $80 - 130^\circ\text{C}$  ) realisieren. Sie eignen sich ferner als Kontaktmedium für den modifizierten Claus - Prozeß. Die Hydrolyse von Schwefelkohlenstoff kann in Polyethylenglykol 400 durchgeführt werden, das bei der gewählten Reaktionstemperatur von  $120^\circ\text{C}$  eine deutliche Hygroskopizität besitzt. Die Hydrolysereaktion wird durch im Kontaktmedium gelöstes Kaliumcarbonat katalysiert.

## II. Herleitung des Themas

Zufolge seines globalen Auftretens, seiner im Vergleich zu den anderen Schwefelverbindungen größeren Menge und seiner Schadenswirkung gegenüber Menschen, Tieren, Pflanzen und Sachgütern [1] ist das Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) die wichtigste gasförmige Luftverunreinigung. Über dem Gebiet der Bundesrepublik beträgt der jährliche Ausstoß gegenwärtig ca. fünf Millionen Tonnen. Er verteilt sich in der Gruppe der großen Emittenden zu etwa 20% auf den Hausbrand, zu 55% auf Kraftwerke auf der Basis flüssiger und fester fossiler Brennstoffe und zu 25% auf industrielle Anlagen. Beim Hausbrand sind Gegenmaßnahmen kaum oder nur mittelbar möglich [2]. Aus Rauchgasen und industriellen Abgasen läßt sich das Schwefeldioxid mittels Absorptionsverfahren [3,4,5], Adsorptionsverfahren [6,7,8] und katalytischen Verfahren [9,10] entfernen. Dabei sind die, bei der Entschwefelung von Rauchgasen, entstehenden Endprodukte als Koppelprodukte hinsichtlich der Menge durch die Energieerzeugung festgelegt. Deswegen erscheint es zweckmäßig, Produkte zu erzeugen, die bei minimalen Kosten in großen Mengen gelagert werden können. In einem 600 - MW - Kraftwerk werden bei 4000 Vollaststunden im Jahr, 2% Schwefel im Öl sowie 90% Entschwefelung des Abgases etwa 575 000 t/a Öl verfeuert und etwa 10 300 t/a Schwefel oder 31 500 t/a Schwefelsäure oder 56 500 t/a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips) anfallen. Die Lagerung von Schwefelsäure ist im Vergleich zur Lagerung von elementarem Schwefel oder Calciumsulfat sehr aufwendig. Während 10 300 t/a Schwefel einem Deponievolumen von 5 000 m<sup>3</sup>/a entsprechen, ergeben die 56 500 t/a Gips bei dem üblichen Wassergehalt von 60% ein Deponievolumen von 100 000 m<sup>3</sup>/a, vorausgesetzt, daß die Produkte keinen oder unregelmäßigen Absatz finden, womit gerechnet werden muß. Selbst wenn bei den sogenannten Kalkwaschverfahren die Schlammdeponie oder die Schlammverwendung gelöst würde, bleibt dennoch das

Transport- und Qualitätsproblem des benötigten Kalks. Je Tonne abzuschheidendem Schwefel müssen nämlich 3 bis 3,5 t Kalk herangeschafft werden, der praktisch frei von Magnesium sein muß, da sonst aus der Deponie das Grundwasser mit Magnesiumsulfat verunreinigt wird [11]. Die Erzeugung von elementarem Schwefel erscheint demnach günstiger, zudem werden dessen Verwendungsmöglichkeiten ständig erweitert. Beispielsweise ist die Herstellung von Schwefelasphalt, Schwefelzement, Schaumstoffen und Oberflächenbelägen technisch möglich.

Bei der Trockenreinigung erfolgt die Sorption des Schwefeldioxids an festen Sorptionsmitteln, z.B. Aktivkohle [12], alkalisiertem Aluminium, oder auch dadurch, daß man z.B. Dolomit zusammen mit dem Brennstoff in die Feuerungsanlage einspeist.

Die beladene Masse wird entweder verworfen [13], oder nach trockener (thermischer [14]) Regeneration wieder dem Sorptionsprozeß zugeführt. Vorteilhaft ist unter Umständen, daß keine Vielzahl von Rohstoffen und Endprodukten auftritt, so daß die chemische Aufbereitung vor und/oder nach dem Gasreinigungsprozeß entfällt. Dennoch stellen derzeit nur zwei Anlagen in Japan, in denen Schwefeldioxid adsorptiv an Aktivkohle gebunden wird, die einzigen Großanlagen auf diesem Gebiet dar [15]. Ein Grund liegt wohl darin, daß es zwar Stoffe gibt, die ausgezeichnet für die Rauchgasentschwefelung und Feststoffregeneration geeignet sind, deren Partikel aber der mechanischen Belastung der Beladungs-Regenerations-Zyklen nicht gewachsen sind. So läßt sich der vom Bureau of Mines entwickelte Prozeß, das Schwefeldioxid an alkalisiertes Aluminium zu binden, nicht bis zur Betriebsreife führen, da das alkalisierte Aluminium in den Beladungs-Regenerationszyklen interkristalline Änderungen erfährt und so allmählich zerfällt. Das ursprünglich von Wickert, Berlin, entwickelte Additiv-Verfahren erreicht durch Zugabe der zweifachen stöchiometrischen Menge an Kalk- und Dolomitstaub eine nur geringe Entschwefelung von 20 bis

30%. Zur Erzielung höherer Entschwefelungsgrade muß entweder das Sorptionsmittel in großem Überschuß eingesetzt werden, oder nach einem Vorschlag der Combustion Engineering eine Wasserwäsche nachgeschaltet werden, wobei der Rest - Dolomit mit dem verbliebenen Schwefeldioxid zu Sulfit reagiert. Für Steinkohlenkraftwerke mag bei letztgenannter Verfahrensvariante ein Vorteil darin bestehen, daß man die Trockenentstaubung durch Elektrofilter einsparen kann. Jedoch muß der in großen Mengen anfallende Schlamm, um deponierfähig zu sein, aufbereitet und entwässert werden.

Neben all diesen Nachteilen, liegen für Gas - Feststoff - Reaktoren, in denen sehr große Gasmengen bei niedrigen Konzentrationen des reaktionsfähigen Gases zu bewältigen sind, bei weitem nicht die Vielzahl an Erkenntnissen vor, wie sie für Gaswäschen aus anderen Bereichen der chemischen Industrie ( z.B. Kohlendioxidwäsche ) seit langem vorhanden sind. Die heute für die Sorption von Schwefeldioxid gebräuchlichsten Waschflüssigkeiten sind basische Lösungen oder Suspensionen [4,16,17] . Dabei entstehen bei den meisten Naßwaschverfahren schwer wasserlösliche Salze, die zu deponieren sind. Nachteilig ist ferner die Wasserdampfsättigung der Rauchgase bei Wäschertemperatur und die Notwendigkeit, die im Wäscher abgekühlten Rauchgase wieder aufzuheizen, damit Kondensation im Schornstein bzw. Tröpfchenauswurf am Schornsteinaustritt vermieden werden und die thermische Rauchfahnenüberhöhung erhalten bleibt. Die Stärke der Wäschen liegt in der bislang erreichten Betriebssicherheit - auch bei Großkraftwerken. Der Wäscher kann unmittelbar vor dem Schornstein eingebaut werden, so daß sich an der Konzeption des Kessels durch den Einbau der Entschwefelung nichts ändert. Dies erlaubt vor allem auch einen nachträglichen Einbau der Absorptionsanlage in Kraftwerke.

Die Vorteile der Gaswäsche bleiben erhalten und deren Nachteile, wie z.B. die Wasserdampfsättigung der Rauchgase werden vermieden, wenn es gelingt geeignete hochsiedende orga-

nische Flüssigkeiten für die Sorption von Schwefeldioxid zu finden. Die Absorptionsmedien sollen dabei leicht regenerierbar sein.

Zur Lösung dieses Fragenkomplexes beizutragen ist mit ein Ziel dieser Arbeit.

# 1. Die Löslichkeit von $\text{SO}_2$ in organischen Medien

## 1.1 Stoffeigenschaften des $\text{SO}_2$

$\text{SO}_2$  ist bei Umgebungsbedingungen ein Gas. Sein Siedepunkt bei einem Druck von 1 bar beträgt  $-10,3^\circ\text{C}$ , der Dampfdruck bei  $30^\circ\text{C}$  4,5 bar, die kritische Temperatur  $157,2^\circ\text{C}$  und der kritische Druck 76,2 bar. Auf Grund seines relativ hohen Dampfdruckes ist es durch einfache Kondensation aus einem Abgas nicht restlos zu entfernen.

Im  $\text{SO}_2$  - Molekül sind die Atome unter einem Winkel von  $124^\circ$ , entsprechend Abb. 1 a angeordnet.

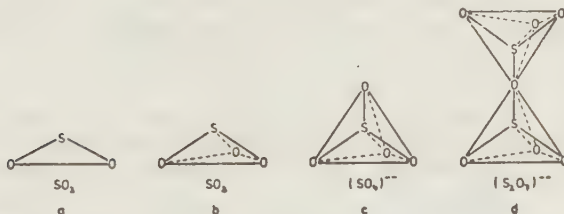


Abb1: Schema des räumlichen Aufbaues der Schwefeloxide [21]

Bei der adsorptiven Bindung lagert sich die  $\text{SO}_2$  - Gruppe mit dem Schwefelatom an ein Sauerstoffatom der Adsorptionsfläche an. Dadurch wird eine Dreier - Koordinationsgruppe mit dem Sauerstoff gebildet, wie sie auch bei definierten Sulfiten angenommen wird. Sie gilt nicht als stabil. Die stabile Form ist das in Abb. 1 c dargestellte  $\text{SO}_4$  - Tetraeder, das in den Sulfaten vorhanden ist. Bei der adsorptiven Bindung ist die Sulfatbildung demnach als Nebenreaktion anzusehen. Zur adsorptiven Bindung hat sich neben Silikagel [18] und Kunsthharzaustauschern [19] besonders Aktivkohle bewährt.

Bekannt ist das Verfahren der Bergbau - Forschung, Essen [ 20 ] .

Beim Auswaschen von  $\text{SO}_2$  mit neutralem Wasser erfolgt dessen Bindung durch physikalische Absorption. Auch hierbei benötigt das  $\text{SO}_2$  ein Anlagerungszentrum. Dieses wird dem  $\text{SO}_2$  durch die im Wasser vorhandenen Hydroxylionen angeboten. Je höher die Hydroxylionenkonzentration ist, desto mehr  $\text{SO}_2$  kann physikalisch aber daneben auch chemisch gebunden werden. Die Bindung ist demnach vom pH - Wert des Mediums abhängig. In Tabelle 1 sind die Gleichgewichts - Löslichkeitswerte von  $\text{SO}_2$  in Wasser bei  $30^\circ\text{C}$  angegeben [ 22 ] und in Abb. 2 graphisch dargestellt.

| SO <sub>2</sub> - Partial-<br>druck<br><br>Torr | SO <sub>2</sub><br><br>mg/m <sup>3</sup> | SO <sub>2</sub><br><br>% | SO <sub>2</sub><br><br>bar | SO <sub>2</sub> - Gleichgewichts- Löslichkeit<br>Löslichkeit in Wasser bei |                                |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                                                 |                                          |                          |                            | 10°C<br>mg/kg H <sub>2</sub> O                                             | 30°C<br>mg/kg H <sub>2</sub> O |
| 760                                             | $2,93 \cdot 10^6$                        | 100                      | 1,013                      | 153 900                                                                    | 75 600                         |
| 10                                              | 32 500                                   | 1,3                      | $1,3 \cdot 10^2$           | 3 700                                                                      | 1 850                          |
| 1                                               | 3 250                                    | 0,13                     | $1,3 \cdot 10^3$           | 630                                                                        | 310                            |
| (0,1)                                           | (325)                                    | 0,013                    | $1,3 \cdot 10^4$           | (80)                                                                       |                                |

Bemerkung: Werte bei 0,1 Torr extrapoliert, 1 Torr = 1,33322 mbar

Tabelle 1: Löslichkeit von Schwefeldioxid in Wasser in  
Abhängigkeit vom SO<sub>2</sub> - Gehalt des Gases ( Gleichge-  
wichts - Löslichkeit )

Die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Wasser ist gering, d.h. die Rauchgaswäsche mit Neutralwasser erfordert sehr viel Umlaufwasser und ist dadurch wenig wirksam. Zudem ist wegen der anfallenden kalten, wasserdampfgesättigten Abgase dieses Verfahren grundsätzlich nachteilig. Der Partialdruck des Wassers und des  $\text{SO}_2$  - Gases über wässrigen Schwefeldioxidlösungen ist in Tabelle 1 des Anhanges wiedergegeben.

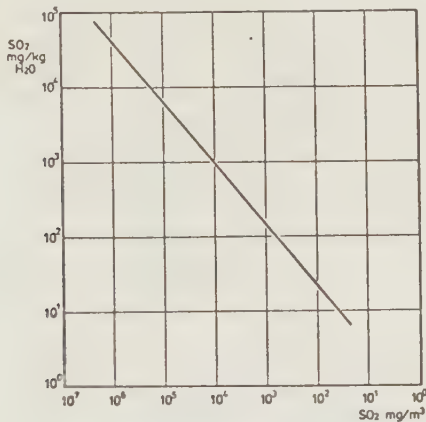
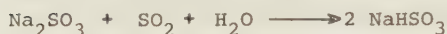


Abb 2: Gleichgewichtslöslichkeit von  
Schwefeldioxid in Wasser bei 30°C

Die nasse  $\text{SO}_2$  - Bindung ist in der Verfahrenstechnik als alkalische Rauchgaswäsche bekannt. Dabei handelt es sich um chemische Reaktionen. Die Reaktionsprodukte sind Ionenverbindungen mit (  $\text{SO}_3$  ) - oder (  $\text{SO}_4$  ) - Koordinationsgruppen und ein - bis vierwertigen Kationen. Einige typische Reaktionsgleichungen für dieses Prinzip sind nachfolgend wiedergegeben. Die Waschlagen müssen wieder aufgearbeitet werden, da es sonst zu Abwasserproblemen infolge

der Sauerstoffzehrung des Sulfits kommt. Deponierbare Sulfate werden z.B. durch katalytische Oxidation des Sulfits mit Luft oder durch Hypochloridzusätze erhalten.

Wellmann - Lord System [16]



Saarberg - Hölter Verfahren [23]



Zieren - Prozeß [24]



## 1.2 Konzentrationsbereiche für $\text{SO}_2$

Das Schwefeldioxid wirkt sich schon in sehr niedrigen Konzentrationen schädigend auf die Gesunderhaltung des Menschen aus. Es greift vor allem die Schleimhäute der Augen und der Atemwege an. Ernsthafte Schädigungen treten jedoch erst bei längerem Einatmen von Konzentrationen von über  $25 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  Luft auf. Die meisten Tiere sind dagegen gegenüber  $\text{SO}_2$  wesentlich unempfindlicher. Für sie liegt die Gefahrengrenze fast 40 mal so hoch. Am empfindlichsten sind die Pflanzen gegenüber  $\text{SO}_2$  und dabei besonders die Coniferen. Pflanzenschäden können schon bei Einwirkung von Konzentrationen unter  $1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  Luft auftreten [2] .

| Gehalt in .....                                                      | mg/m <sup>3</sup>  | ppm               | Vol - %                                       | bar                                          | Lit.      |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------|
| Rauchgas aus Kraftwerken.....<br>( Basis fossile Brennstoffe)        | 1500 -<br>30000    | 500 -<br>10000    | 0,05 - 1                                      | $0,5 \cdot 10^{-3}$ -<br>$1 \cdot 10^{-2}$   | [ 60,61 ] |
| Schwerölfeuerung<br>im Mittel .....                                  | 3000               | 1000              | $1 \cdot 10^{-1}$                             | $1 \cdot 10^{-3}$                            |           |
| Schmelzkammerkessel<br>im Mittel .....                               | 3000               | 1000              | $1 \cdot 10^{-1}$                             | $1 \cdot 10^{-3}$                            |           |
| Braunkohlenkessel<br>im Mittel .....                                 | 300                | 100               | $1 \cdot 10^{-2}$                             | $1 \cdot 10^{-4}$                            |           |
| Rauchgas aus Abfallver-<br>brennungsanlagen .....                    | 400 -<br>10000     | 135 -<br>3500     | $1,35 \cdot 10^{-2}$ -<br>$3,5 \cdot 10^{-1}$ | $135 \cdot 10^{-4}$ -<br>$3,5 \cdot 10^{-3}$ | [ 62 ]    |
| Abgas aus Röst- und<br>Sinteranlagen .....                           | 150000 -<br>360000 | 50000 -<br>120000 | 5 - 12                                        | 0,05 -<br>0,12                               | [ 63,64 ] |
| Abgas aus Schwefelsäurean-<br>lagen .....                            | 4500 -<br>17500    | 1500 -<br>5900    | 0,15 -<br>0,59                                | $1,5 \cdot 10^{-3}$ -<br>$5,9 \cdot 10^{-3}$ | [ 65 ]    |
| Abgas aus Raffinerien<br>( Claus - Anlagen )                         | 60000 -<br>90000   | 20000 -<br>30000  | 2 - 3                                         | 0,02 -<br>0,03                               | [ 60 ]    |
| Immissionskonzentration<br>bei Langzeiteinwirkung<br>seit 1974 ..... | 0,14               | 0,05              | $5 \cdot 10^{-6}$                             | $5 \cdot 10^{-5}$                            |           |

Tabelle 2: Vergleich einiger Konzentrationsbereiche von  
Schwefeldioxid in Abgasen

In Kenntnis dieser physiologischen Einflüsse wurden im Juni 1974 neue maximale Immissionswerte in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft [25] festgelegt. Gegenüber dem Stand von 1964 mit einer maximalen Begrenzung des SO<sub>2</sub> - Gehaltes bei Langzeiteinwirkung von 0,4 mg/m<sup>3</sup> sind nunmehr 0,14 mg/m<sup>3</sup> vorgesehen. In Tabelle 2 sind einige Konzentrationsbereiche für SO<sub>2</sub> angegeben. Durch diese Vorschrift werden praktisch nur die Großemittenden betroffen, nicht aber die Unzahl von Kleinemittenden, insbesondere häusliche Feuerstätten und Dieselfahrzeuge. Mit Rücksicht auf die Vorbe-

lastung der Atmosphäre mit  $\text{SO}_2$  durch die letztgenannten wird für viele Betriebe eine Rauchgasreinigung erforderlich.

### 1.3 Anforderungen an die Waschmittel

Die an ein Waschmittel zu stellenden Anforderungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Bei der Auswahl einer organischen Waschflüssigkeit für eine Abgaswäsche ohne Nachbehandlung des Abgases sind Dampfdruck und Umwelteinwirkungen die wichtigsten Kriterien [26]. Für eine Auswahl der untersuch-

|                              |
|------------------------------|
| Verfügbarkeit, Preis         |
| Kapazität                    |
| Selektivität                 |
| Dampfdruck                   |
| Korrosionsverhalten          |
| Physiologische Eigenschaften |
| Regenerieraufwand            |
| Grundwassergefährdung        |

Tab3: Anforderungen an das Waschmittel

ten Waschflüssigkeiten ( s. Tab. 4 ) sind die aus dem Dampfdruck berechneten Partialdruck - Restbelastungen in Abb. 3 für einen Absorptionsdruck von 1 bar aufgetragen. Aus der TA - Luft [25] stammen die Emissionsgrenzen gasförmiger organischer Verbindungen im Abgas die gleichfalls im Abb. 3 eingetragen sind. Bei Anfall von Abgasmengenströmen

$> 20\,000\text{ m}^3/\text{h}$  mit Schadstoffen der Klasse II und III dürfen die rechts angegebenen Massenkonzentrationen im Abgas nicht überschritten werden. Man erkennt, daß die Emissionsgrenzen allein durch den Partialdruck für die Glykole ab Triethylenglykol, für die Phosphate ab Tri - n - butylphosphat und für die Phthalate ab Diethylphthalat unterschritten werden, wenn die Absorption z.B. bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  betrieben wird. Dabei kann zur Verminderung der Emission von Waschflüssigkeit die Absorptionstemperatur ab-

| TA Luft Klasse             |     |
|----------------------------|-----|
| 1 Cyclohexanon             | II  |
| 2 Tri-ethylphosphat        | II  |
| 3 Ethylenglykol            | III |
| 4 Tri-n-butylphosphat      | III |
| 5 Diethylphthalat          | II  |
| 6 Triethylglykol           | III |
| 7 Trikresylphosphat        | III |
| 8 Phthalisäuredibutylester | III |
| 9 Diäthylsebacinat         | III |
| 10 Diäthylphthalat         | III |

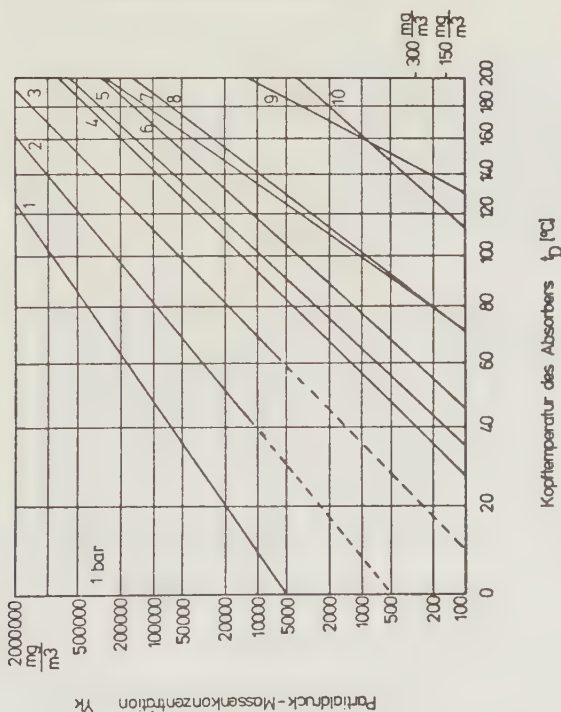


Abb.3: Massenkonzentration von organischen Waschflüssigkeiten  
im Abgas

gesenkt oder Absorptionsdruck erhöht werden, wobei aber der Temperaturerniedrigung durch die Zunahme der Viskosität der Waschflüssigkeit Grenzen gesetzt sind.

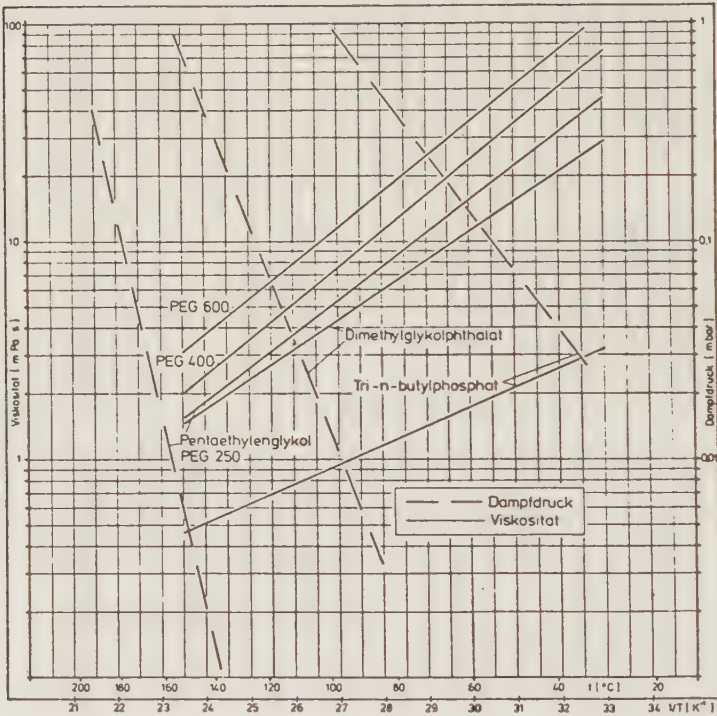


Abb.4: Vergleich des Dampfdruckes und der Viskosität  
von organischen Estern und Glykolen

Beim Vergleich organischer Waschflüssigkeiten sind neben der Löslichkeit der Schadstoffe, besonders der Dampfdruck und die Viskosität zu berücksichtigen. Zur Beurteilung der Wasch-

flüssigkeiten ist in den Abb. 1 mit 4 des Anhangs die mit dem Höppler - Viskosimeter bestimmte dynamische Viskosität als Funktion der reziproken absoluten Temperatur wiedergegeben. Den Waschflüssigkeiten mit kleinem Dampfdruck ( vergl. Abb. 3 und 4 ) sind die größeren Werte der Viskosität zugeordnet. So besitzt die Stoffgruppe der Glykole im interessierenden Molekulargewichtsbereich größere Viskositätswerte als die der Ester. Die Glykole haben jedoch im Vergleich zu den Estern auf Grund ihres niedrigen Dampfdruckes eine höhere Einsatztemperatur.

Beim Einsatz einer Waschflüssigkeit in einem Absorptionsverfahren ergeben sich bei Viskositäten über 10 mPa·s erhebliche Schwierigkeiten wegen der damit gekoppelten Zunahme der Stoff- und Wärmeübergangswiderstände in der Flüssigphase, die zu einem rapiden Abfall des Bodenaustauschgrades bzw. einer entsprechenden Zunahme der HTU - Werte bei Füllkörperschüttungen führen. Dies ist durch Vergrößerung der Apparatehöhe auszugleichen, was dann unwirtschaftliche verfahrenstechnische Lösungen ergibt.

Die Abgaswäsche kann nicht isoliert vom Gesamtverfahren betrachtet werden, wenn die in der Waschflüssigkeits - Regeneration anfallenden Stoffe, z.B. das Desorptionsgas, weiteren Reaktionen zugeführt werden. Dabei wird auch immer organische Waschflüssigkeit in den nachfolgenden Verfahrensschritt eingebracht. Zwar überwiegen bei Rauchgaswäschen die Verluste an Waschmedium die im Rauchgas transportiert werden, diejenigen die bei der Desorption auftreten, doch kann eine Anreicherung an Waschflüssigkeit im nachfolgenden Verfahrensschritt störend wirken. Deshalb folgt man in der Praxis dem Grundsatz, zur Abgaswäsche nach Möglichkeit ein verfahrensspezifisches Lösungsmittel zu wählen. In Hinblick auf die Umsetzung des  $\text{SO}_2$  mit Schwefelwasserstoff (  $\text{H}_2\text{S}$  ) zu elementarem Schwefel sind deshalb temperatur- und chemisch beständige Stoffe, wie z. B. höhermolekulare Glykole, Ester

der Phosphorsäure, sowie der Phthalsäure von besonderem Interesse, da sie auch den Anforderungen bezüglich Dampfdruck und Viskosität genügen.

### 1.3.1 Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten

In Tab. 4 sind der chemische Aufbau und die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten, die in Stoffgruppen unterteilt sind, aufgeführt. Spalte 1 und 2 enthalten die Namen der Verbindungen, wobei die gebräuchlichsten benützt werden, und die chemischen Formeln. Spalte 3 enthält das relative Molekulargewicht, berechnet nach der Atomgewichtstabelle von 1962. Spalte 4 enthält die Dichte bezogen auf  $H_2O$  ( $4^{\circ}C$ ) = 1, wenn nicht anders vermerkt für eine Temperatur von  $20^{\circ}C$ . Spalte 5 enthält den Siedepunkt bei 760 Torr. Atmosphärendruck wird nicht besonders vermerkt, verminderter Druck wird in bar durch die tiefgestellte Zahl angegeben. Spalte 7 enthält den Brechungsindex, ohne andere Angabe bei  $20^{\circ}C$ .

Tab.4 Chemischer Aufbau und physikalische Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten

| Bezeichnung                         | Chemische Formel                                                                    | Molekulargewicht | Dichte<br>20°C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Siedepunkt<br>K <sub>s</sub> (°C)<br>p <sub>bar</sub> | Stockpunkt<br>F (°C) | Brechungsindex<br>n <sub>D</sub> 20°C |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| K o h l e n w a s s e r s t o f f e |                                                                                     |                  |                                        |                                                       |                      |                                       |
| Tetrahydronaphthalin                |  | 132,21           | 0,9729                                 | 206,5                                                 | -35                  | 1,542                                 |
| n - Dodecan                         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>                    | 170,34           | 0,7510                                 | 214,5                                                 | -12                  | -                                     |
| Spindelöl -<br>( 3 - 4 )            | -                                                                                   | -                | 0,8450                                 | 160-200 <sub>0,07</sub>                               | 5                    | -                                     |
| K e t o n e                         |                                                                                     |                  |                                        |                                                       |                      |                                       |
| Hexandion- (2,5)                    | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>                 | 114,15           | 0,8941                                 | 194                                                   | -9                   | 1,423 <sup>20</sup>                   |
| Cyclohexanon                        |  | 98,15            | 0,8830                                 | 156                                                   | -30                  | 1,453 <sup>15</sup>                   |
| γ -Butyrolacton                     |  | 86,09            | 1,1054 <sup>28</sup>                   | 206                                                   | -45                  | 1,4365                                |
| A l k o h o l e                     |                                                                                     |                  |                                        |                                                       |                      |                                       |
| Ethylenglykol                       | HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                                             | 62,07            | 1,1121                                 | 197,4                                                 | 12,4                 | 1,4328                                |

| Bezeichnung                        | Chemische Formel                                                                    | Molekulargewicht | Dichte<br>20°C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Siedepunkt<br>K <sub>P</sub> bar<br>(°C) | Stockpunkt<br>F (°C) | Brechungsindex<br>n <sub>D</sub> 20°C |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Triglykol                          | HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> H                                  | 150,18           | 1,1190                                 | 276                                      | -7                   | 1,455                                 |
| Polyethylen-<br>glykol 200         | HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> H                                  | 190-210          | 1,1270                                 | 165 <sub>0,0007</sub>                    | -65                  | 1,458 <sup>25</sup>                   |
| Polyethylen-<br>glykol 300         | HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> H                                  | 285-315          | 1,1243                                 | 257 <sub>0,0007</sub>                    | -12                  | 1,462 <sup>25</sup>                   |
| Polyethylen-<br>glykol 400         | HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9</sub> H                                  | 380-420          | 1,1280                                 | -                                        | -6                   | 1,460 <sup>25</sup>                   |
| Glycerin                           | HOCH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>2</sub> OH                                            | 92,10            | 1,2619                                 | 290                                      | 18                   | 1,4757                                |
| Propandiol-1,2                     | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH                                            | 76,10            | 1,038 <sup>17</sup>                    | 188                                      | -60                  | 1,4319                                |
| Propandiol-1,3                     | HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                                | 76,10            | 1,0458                                 | 211                                      | -27                  | 1,4401                                |
| 2-Methylcyclo-<br>hexanol          | -                                                                                   | 114,19           | 0,924                                  | 167,6                                    | -21                  | 1,4602                                |
| 3-Methylcyclo-<br>hexanol          |  | 114,19           | 0,9173 <sup>21,8</sup>                 | 174                                      | -                    | 1,456 <sup>21</sup>                   |
| 4-Methylcyclo-<br>hexanol          | -                                                                                   | 114,19           | 0,9160                                 | 171                                      | -                    | 1,454 <sup>25</sup>                   |
| E t h e r                          |                                                                                     |                  |                                        |                                          |                      |                                       |
| Triethylenglykol-<br>dimethylether | CH <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>   | 178,23           | 0,986                                  | 216                                      | -45                  | 1,4224                                |

| Bezeichnung                          | Chemische Formel                 | Molekulargewicht | Dichte<br>20°C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Siedepunkt<br>K <sub>0</sub><br>(°C)<br>P <sub>bar</sub> | Stockpunkt<br>F (°C) | Brechungsindex<br>n <sub>D</sub><br>20°C |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------|
| E s t e r                            |                                  |                  |                                        |                                                          |                      |                                          |
| Tetraethylenglykol-<br>dimethylether | $O(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2$    | 222,28           | 1,009                                  | 176 <sub>0,05</sub>                                      | -30                  | 1,4330                                   |
| Triethylphosphat                     | $O:P(OC_2H_5)_3$                 | 182,16           | 1,0702                                 | 216                                                      | -50                  | 1,4062                                   |
| Triisopropyl-<br>phosphat            | $O:P(OC_3H_7)_3$                 | 214,24           | 0,969                                  | 64 <sub>0,01</sub>                                       | -46                  | 1,3958                                   |
| Tri-n-butyl-<br>phosphat             | $O:P(O(CH_2)_3CH_3)_3$           | 266,32           | 0,9766                                 | 180 <sub>0,03</sub>                                      | -79                  | 1,4245                                   |
| Triisobutyl-<br>phosphat             | $O:P(OCH_2CH(CH_3)_2)_3$         | 266,32           | 0,9643                                 | 155 <sub>0,03</sub>                                      | -64                  | 1,4238                                   |
| Tris-(2-ethyl-<br>hexyl)-phosphat    | $O:P(O(CH_2)_6CH_2CH_3)_3$       | 434,62           | 0,9203                                 | 220 <sub>0,007</sub>                                     | -74                  | 1,443                                    |
| Tri-kresyl-<br>phosphat              | $O:P(OC_6H_4CH_3)_3$             | 368,37           | 1,183 <sup>25</sup>                    | 410                                                      | 11                   | 1,558                                    |
| Bis(2-ethyl-<br>hexyl)-phosphat      | $O:P(O(CH_2)_6CH_2CH_3)_2$       | 322,43           | 1,022                                  | -                                                        | -                    | -                                        |
| Diisobutylphthalat                   | $(C_4H_9CO_2)(CH_2CH(CH_3)_2)_2$ | 278              | 1,0358                                 | 320                                                      | -50                  | 1,489                                    |
| Dimethylglykol-<br>phthalat          | $(C_6H_4(CO_2)C_2H_4OCH_3)_2$    | 282              | 1,1740                                 | 230 <sub>0,03</sub>                                      | -50                  | 1,505                                    |

| Bezeichnung                                           | Chemische Formel                                                                                                                      | Molkulargewicht | Dichte<br>20°C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Siedepunkt<br>K <sub>p</sub> (°C) F<br>°C bar | Stockpunkt<br>(°C) F<br>°C | Brechungsindex<br>n <sub>D</sub> 20°C |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Dibutylglykol-<br>phthalat                            | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>          | 366             | 1,0570                                 | 270 <sub>0,03</sub>                           | -55                        | 1,486                                 |
| Bis(2-ethyl-<br>hexyl)-phthalat                       | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>        | 390,5           | 0,9813                                 | 265 <sub>0,03</sub>                           | -55                        | 1,487                                 |
| Benzyl-butyl-<br>phthalat                             | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CO <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )                      | 312             | 1,1180                                 | 250 <sub>0,03</sub>                           | -50                        | 1,537                                 |
| Diisodecylphthalat                                    | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> )(C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )                                                    | 446,6           | 0,9630                                 | 257 <sub>0,007</sub>                          | -50                        | 1,484                                 |
| Bis(2-ethyl-<br>hexyl)adipat                          | ((CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> )((CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 370,58          | 0,9227                                 | 216 <sub>0,007</sub>                          | -70                        | 1,446                                 |
| Diisononyladipat                                      | ((CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>2</sub>                                      | 384,6           | 0,9252                                 | 234 <sub>0,007</sub>                          | -65                        | 1,451                                 |
| Dibutylphthalat                                       |  C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>     | 278             | 1,045                                  | 206 <sub>0,03</sub>                           | -70                        | 1,493                                 |
| Alkylsulfonsäure-<br>ester des Phenols<br>und Kresols |  R = H, CH <sub>3</sub>                             | -               | 1,0451                                 | -                                             | -                          | 1,498-                                |
| Oxalsäuredi-<br>butylester                            | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C·<br>·CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | 202,25          | 0,986                                  | 245,5                                         | -29,5                      | 1,423                                 |
| Propylencarbonat                                      |                                                     | 102,09          | 1,197 <sup>25</sup>                    | 242                                           | -45                        | -                                     |
| Ölsäuremethylester                                    | C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                       | 296,50          | 0,879 <sup>18</sup>                    | 216 <sub>0,02</sub>                           | -                          | -                                     |
| Ölsäuredecylester                                     | C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>                                                       | 422,58          | 0,875 <sup>15</sup>                    | 360                                           | -                          | -                                     |

| Bezeichnung                 | Chemische Formel                                                                                                  | Molekulargewicht | Dichte<br>20°C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Siedepunkt<br>K <sub>p</sub> bar<br>(°C) | Stockpunkt<br>F (°C) | Brechungsindex<br>n <sub>D</sub> 20°C |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Laurinsäure-<br>hexylester  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> ·<br>·(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )          | 282,4            | 0,8520                                 | -                                        | -                    | 1,435                                 |
| Polypropandiol-<br>adipat   | -                                                                                                                 | 1200             | 1,1460                                 | -                                        | -25                  | 1,462                                 |
| Dodecansäure-<br>ethylester | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | 288,38           | 0,862                                  | 269                                      | -11                  | 1,43                                  |
| Diocetylsebacinat           | (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> ((CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) | 426              | 0,9249                                 | 275 <sub>0,02</sub>                      | -70                  | 1,450                                 |

S u l f o n e

|                     |                                                                                     |        |                     |                     |    |                     |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------|---------------------|----|---------------------|
| Tetramethylensulfon |  | 120,17 | 1,272 <sup>18</sup> | 154 <sub>0,02</sub> | 9  | 1,483 <sup>18</sup> |
| 3-Methylsulfolan    | -                                                                                   | 134,2  | -                   | 276                 | -  | 1,4772              |
| 1,3-Propan-sulton   |   | 122,14 | 1,392               | 180 <sub>0,04</sub> | 32 | -                   |

N - h a l t i g e V e r b i n d u n g e n

|                          |                                               |       |       |                       |     |   |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|-----------------------|-----|---|
| Tripropylen-<br>tetramin | C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> | 188,3 | 0,945 | 130 <sub>0,0003</sub> | -30 | - |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|-----------------------|-----|---|

| Bezeichnung                         | Chemische Formel                                                                    | Molekulargewicht | Dichte<br>20°C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Siedepunkt<br>K <sub>p</sub> (°C)<br>p <sub>bar</sub> | Stockpunkt<br>F (°C) | Brechungsindex<br>n <sub>D</sub> 20°C |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Tetrapropylen-<br>pentamin          | C <sub>12</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub>                                      | 245,4            | 0,955                                  | 170,0003                                              | -3                   | -                                     |
| Hexamethylphosphor-<br>säuretriamid | O=P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                 | 179,2            | 1,0242                                 | 230                                                   | 7                    | 1,458                                 |
| N-Methylpyrrolidon                  |  | 99,14            | 1,03                                   | 202                                                   | -24                  | 1,47                                  |
| Dimethylanilin<br>(Isomerengemisch) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>       | 121,18           | 0,98                                   | 212...8                                               | -25                  | 1,55                                  |
| Ethanolpropanolamin                 | C <sub>5</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>                                      | 119,16           | 1,05                                   | -                                                     | -                    | -                                     |
| Bis-2-hydroxy-<br>ethylbutylamin    | (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 142,19           | 1,014                                  | 260                                                   | -50                  | 1,4665                                |
| Triethanolamin                      | N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>                  | 149,19           | 1,124                                  | 207,0,02                                              | -                    | 1,4852                                |
| Diethanolamin                       | HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>                 | 105,14           | 1,096                                  | 270                                                   | 28                   | 1,478                                 |
| 2-Diethanolamin-<br>ethanol         | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   | 117,19           | 0,885                                  | 163                                                   | -                    | 1,440                                 |

## 1.4 Thermodynamik der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Die Auswahl eines Waschmittels setzt die Kenntnis des Löslichkeitsgleichgewichtes zwischen dem Partialdruck  $p_i$  des betreffenden Gases in der Gasphase ( Index g ) und seiner Konzentration  $c_i$  in der Waschflüssigkeit ( Index l ) bei gegebenen Temperaturen voraus. Die Methoden zur Berechnung von Gas - Flüssigkeitsgleichgewichten, erfordern Kenntnisse über die Wechselwirkungskräfte zwischen den am Absorptionsvorgang beteiligten Molekülsorten. Das gilt besonders für Systeme, in denen H - Brückenbindungen einen großen Einfluß auf das Phasengleichgewicht haben. Deshalb sind experimentelle Daten für die betrachteten Systeme erforderlich.

### 1.4.1 Gleichgewicht bei physikalischer Absorption

Im Gleichgewicht gilt für das gelöste Gas ( Index 2 )

$$f_{2,g} = f_{2,l} \quad ( 1 - 1 )$$

wobei mit  $f$  die Fugazität bezeichnet ist. Für die Fugazität in der flüssigen Phase kann man, wenn die Temperatur größer ist als die kritische Temperatur des Gases  $T_{c,2}$

$$f_{2,l} = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot f_2^0 \quad ( 1 - 2 )$$

schreiben.

$\gamma_2$  ist der Aktivitätskoeffizient des Gases in der flüssigen Phase und  $f_2^0$  eine Standardfugazität, die man bei der Absorption unter Atmosphärendruck in erster Näherung [31] durch den Sättigungsdruck  $p_2^0$  des reinen verflüssigten Gases ersetzen kann. Für die Fugazität in der Gasphase gilt

$$f_{2,g} = y_2 \cdot \varphi_2 \cdot P \quad ( 1 - 3 )$$

mit  $\varphi_2$  = Fugazitätskoeffizient und  $P$  = Totaldruck.

Aus den Gleichungen (1 - 2) und (1 - 3) folgt für die Gaslöslichkeit

$$x_2 = \frac{\varphi_2}{\gamma_2} \cdot \frac{P}{f_2^0} y_2 = \frac{\varphi_2}{\gamma_2} \cdot \frac{P}{p_2^0} y_2 \quad ( 1 - 4 )$$

Setzt man ideale Löslichkeit voraus ( $\gamma_2 = 1$ ) und nimmt für die Gasphase ideales Verhalten an ( $\phi_2 = 1$ ;  $p_i = y_i \cdot p$ ), so erhält man

$$x_2 = \frac{p}{p_0} y_2 = \frac{p_2}{p_0} \quad (1-5)$$

Bei manchen Systemen gilt die Proportionalität zwischen Partialdruck und Konzentration in der flüssigen Phase für kleine Konzentrationen  $c_i$  ebenfalls, wobei aber der Proportionalitätsfaktor einen anderen Wert, als nach dem Raoult'schen Gesetz (1-5) zu erwarten wäre, hat. Dies kann mit dem Henryschen Gesetz (1-6) beschrieben werden:

$$p_2 = H \cdot x_2 \quad (1-6)$$

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur gilt

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial (1/T)} \right)_p = - \frac{\Delta \overline{H}_L}{R} \quad (1-7)$$

darin ist  $\Delta \overline{H}_L$  die Lösungsenthalpie

$$\Delta \overline{H}_L = \overline{H}_{2,l} - \overline{H}_{2,g}^0,$$

mit  $\overline{H}_{2,l}$  = partielle molare Enthalpie des gelösten Gases in der flüssigen Lösung und  $\overline{H}_{2,g}^0$  = molare Enthalpie des reinen Gases bei gleicher Temperatur.

Bei geringen Drücken nimmt  $x_2$  meist mit steigender Temperatur ab. Es ist dann

$$\frac{\partial \ln x_2}{\partial (1/T)}$$

positiv, so daß die Lösungsenthalpie negativ wird.

Lösen sich mehrere Gasbestandteile gleichzeitig, dann ist nach Dalton im Falle einer verdünnten Lösung die gelöste Menge eines Bestandteiles von den Teildrücken der vorhandenen anderen Gasbestandteile unabhängig. Man erhält das Henry - Daltonsche Gesetz in der Form

$$p_i = H_i \cdot x_i \quad (1 - 8)$$

Außerhalb des Gültigkeitsbereiches dieses Gesetzes kann die Löslichkeit eines Gases durch die Anwesenheit eines zweiten oder weiterer Gase verändert werden. Im allgemeinen wirken polare Gase auf polare Gase namentlich in polaren Lösungsmitteln und unpolare Gase auf unpolare Gase insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln löslichkeitssteigernd, d.h. die Masse des Lösungsmittels scheinbar vermehrend. Die Richtung und Größe der Löslichkeitsbeeinflussung muß experimentell bestimmt werden. Bei hinreichendem Abstand vom Taupunkt der Gase läßt sich der Effekt durch den Ansatz

$$\lg k_{1,2} = \lg k_1 \pm a c_2 \pm b c_2^2 \quad (1 - 9)$$

quantitativ darstellen, der von Setschenov [32] für die Ein- und Aussalzwirkung von Elektrolyten auf gelöste Gase empirisch gefunden wurde. Es bedeuten

- $k_{1,2}$  den Löslichkeitskoeffizienten des Gases 1 bei gleichzeitiger Anwesenheit des Gases 2,
  - $k_1$  den Löslichkeitskoeffizienten des Gases 1 ohne Anwesenheit eines weiteren Gases,
  - $c_2$  die Konzentration des Gases 2 in der vom Gas 1 freien Lösung z.B. in mol/l oder mol/kg.
- a und b empirisch zu bestimmende Koeffizienten.

#### 1.4.2 Gleichgewicht bei chemischer Absorption

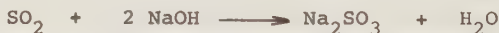
Im Absorptionsgleichgewicht mit chemischer Umsetzung überlagern sich zwei dynamische Gleichgewichte: das Gleichgewicht der physikalischen Absorption des Gases A in einer Flüssigkeit, die den mit dem Gas reagierenden, nichtflüchtigen Stoff B gelöst enthält, oder selbst das chemisch reagierende Sorbens ist, und das Gleichgewicht der chemischen Reaktion vom Typ



Hierin bedeuten C und D die Reaktionsprodukte von A und B, a,b,c und d die Molzahlen.

Die Lage des chemischen Gleichgewichtes bestimmt die Konzentration des physikalisch gelösten Gases und damit dessen Partialdruck über der Lösung. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

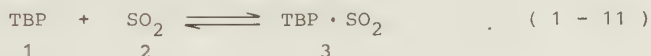
1. Im Grenzfall liegt das chemische Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung ( 1 - 10 ), d. h. die Reaktion verläuft vollständig von links nach rechts. Dabei verbraucht, bei ausreichender Menge an B, die Reaktion das mit der Lösung im Austauschgleichgewicht stehende Gas weitgehend. Sein Partialdruck über der gasbeladenen Lösung ist sehr klein, wie z.B. im Falle der Reaktion



Aus einer solchen Lösung läßt sich das aufgenommene Gas bei Atmosphärendruck ohne Zuhilfenahme eines weiteren reaktionsfähigen Stoffes nicht freisetzen, d.h. eine solche mit Gas beladene Waschlösung kann ohne Zersetzung der Gasverbindung durch einen weiteren Stoff nicht in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt und somit regeneriert werden.

2. Die Reaktion verläuft selbst bei stöchiometrisch überschüssiger Menge an B nicht vollständig. Es verbleibt eine

endliche Menge an A in der Lösung. Daher stellt sich ein meßbarer Partialdruck von A über der Lösung ein, wie z.B. im Falle der Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit Tri - n - butylphosphat ( TBP ):



Da der Partialdruck des Gases aus der Lösung endlich ist und mit der Temperatur ansteigt, kann eine solche mit Gas beladene Lösung entweder durch Herabsetzen des Druckes, durch Evakuieren oder durch Strippen mit einem inerten Hilfsgas regeneriert werden.

Das Henrysche- ( 1 - 6 ) oder Henry - Daltonsche - Gesetz ( 1 - 8 ) läßt sich auf die Gleichgewichtskonzentration des von der Reaktion ( 1 - 11 ) nicht erfaßten Gasanteils, die mit dem Molenbruch  $x_2$  bezeichnet sei, anwenden:

$$x_2 = p_2 / H \quad ( 1 - 12 )$$

wenn  $p_2$  den Teildruck des physikalisch gelösten Gases und H den Henry - Koeffizient bedeutet.

Der nicht als Assoziat vorliegende Gasanteil ist durch das Massenwirkungsgesetz festgelegt, das das chemische Gleichgewicht ( 1 - 11 ) beschreibt:

$$K = \frac{a_3}{a_1 \cdot a_2} \quad . \quad ( 1 - 13 )$$

Hierin bedeuten K die Gleichgewichtskonstante, die nur von der Temperatur abhängt und  $a_i$  die Aktivitäten der jeweiligen Molekülarten. Nimmt man an, daß die Lösung aus  $N_2$  Molekülen  $\text{SO}_2$  und  $N_1$  Molekülen TBP besteht und im Gleichgewicht  $N_3$  Moleküle des Komplexes  $\text{TBP} \cdot \text{SO}_2$  gebildet werden, dann er-

geben sich die wahren Molenbrüche  $z$  der Komponenten 1,2 und 3 zu:

$$z_1 = \frac{N_1 - N_3}{N_1 + N_2 - N_3} \quad (1 - 14)$$

$$z_2 = \frac{N_2 - N_3}{N_1 + N_2 - N_3} \quad (1 - 15)$$

$$z_3 = \frac{N_3}{N_1 + N_2 - N_3} \quad (1 - 16)$$

Unter der Annahme [33], daß die drei Komponenten eine ideale Lösung bilden und damit die Aktivitäten jeder Komponente gleich deren wahren Molenbruch ist, können die Gleichungen (1 - 13 mit 1 - 16) dazu benutzt werden  $N_3$  zu eliminieren:

$$K = \frac{z_3}{z_1 \cdot z_2} \quad (1 - 17)$$

Daraus folgt (1 - 18)

$$z_2 = \frac{N_2 - N_1 + \sqrt{(N_1 + N_2)^2 - 4 \frac{K \cdot N_1 \cdot N_2}{K + 1}}}{N_1 + N_2 + \sqrt{(N_1 + N_2)^2 - 4 \frac{K \cdot N_1 \cdot N_2}{K + 1}}}$$

und man erhält für den Gasteildruck der chemisch absor-

bierenden Lösung:

$$p_2 = H \cdot \frac{N_2 - N_1 + \sqrt{(N_1 + N_2)^2 - 4 \frac{K N_1 N_2}{K+1}}}{N_1 + N_2 + \sqrt{(N_1 + N_2)^2 - 4 \frac{K N_1 N_2}{K+1}}} \quad (1 - 19)$$

#### 1.4.3 Löslichkeitskoeffizienten

Die Absorptionsgleichgewichte können auch durch Löslichkeitskoeffizienten wiedergegeben werden. Diese sind durch das Verhältnis der beim Partialdruck 1 gelösten Gasmenge zur Menge des gasfreien Lösungsmittels definiert. Die verschiedenen Löslichkeitskoeffizienten, z.B. der Bunsen - Koeffizient  $\alpha$ , der Henry - Koeffizient  $H$  und der technische Löslichkeitskoeffizient  $\lambda$  unterscheiden sich lediglich durch die Einheiten, in denen die darin vorkommenden Größen gemessen werden.

Im Grenzfall der verdünnten Lösung ist die gelöste Gasmenge dem Partialdruck des Gases proportional

$$L \sim p_g \quad . (1 - 20)$$

Bei Angabe des Druckes in bar und der gelösten Gasmenge als gelöstes Volumen (bezogen auf Normalbedingungen  $0^\circ\text{C}$ , 1013,25 mbar) pro Masseneinheit der Flüssigkeit bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor als technischen Löslichkeitskoeffizienten:

$$\lambda = L / p_g = \frac{V_{g,N}}{m_{LM}^D} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{Tonne bar}} \right] \quad . (1 - 21)$$

Betrachtet man den Partialdruck des Gases im Gleichgewicht als Funktion des Molenbruches in der Flüssigkeit, so erhält man das Henrysche Gesetz (1 - 6). Der Henry - Koeffizient mit der Dimension eines Druckes ist dabei ein binärer Wert,

d.h. er hängt sowohl vom gelösten Gas als auch vom Lösungsmittel ab. Aus Gleichung ( 1 - 21 ) und ( 1 - 6 ) läßt sich durch Eliminieren des Partialdruckes und Einsetzen von

$$L = \frac{V_{g,N}}{m_{LM}} = \frac{x \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{(1-x) M_{LM}}$$

ein Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und H finden:

$$\lambda = \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{H \cdot M_{LM} (1-x)} \quad (1 - 22)$$

Gebräuchlich ist ferner der Bunsenske Löslichkeitskoeffizient, bei dem die gelöste Gasmenge durch das Normvolumen, die Menge des Lösungsmittels durch dessen Volumen  $V_{LM}$  und der Druck p in atm ausgedrückt wird:

$$\alpha = \frac{V_{g,N}}{V_{LM} \cdot p} \left[ \frac{Nm^3}{m^3 \text{ atm}} \right] \quad (1 - 23)$$

Gelegentlich tritt an Stelle von p der Gesamtdruck  $P = p + p_{LM}$ . Der Löslichkeitskoeffizient wird dann mit  $\alpha^*$  bezeichnet. Kombination von Glg. ( 1 - 21 ) mit ( 1 - 23 ) ergibt, mit 1 atm = 1,01325 bar, den Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $\lambda$  zu:

$$\lambda = 0,9869 \cdot \frac{\alpha}{\rho_{LM}} \quad (1 - 24)$$

Die zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse bestimmten und in den Diagrammen 5 und 6 bzw. der Tabelle 3 des Anhanges wiedergegebenen Dichten können auch hier verwendet werden.

In der Literatur sind noch eine Reihe weiterer Löslichkeits-

koeffizienten zu finden, so z.B. die durch die Molalität zum Ausdruck gebrachte Löslichkeit  $\Lambda$  und der als Verhältnis des Volumens des absorbierten Gases zum Volumen der absorbierenden Flüssigkeit definierte Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient  $\alpha'$ . Um einen Vergleich der unterschiedlichen Löslichkeitsangaben zu erleichtern sind in Tabelle 2 des Anhanges einige Gleichungen zur Umrechnung von Löslichkeitskoeffizienten wiedergegeben.

## 1.5 Experimentelle Untersuchungsmethoden und Apparaturen

### 1.5.1 Bestimmung der Viskosität

Die mit einem Haake - Kugelfall - Viskosimeter ermittelten Zähigkeitswerte sind in den Diagrammen der Abb. 1 mit 4 des Anhanges wiedergegeben. Bei Benutzung von geeichten Thermometern, wie dies bei den Messungen der Fall ist, entspricht das Viskosimeter den Bedingungen nach DIN 53015. Der Wiederholstreubereich bei den verwendeten Kugelgrößen 1 bis 5 beträgt  $\pm 0,3\%$  ( Norm  $\pm 1,0\%$  ).

### 1.5.2 Bestimmung der Dichte

Für den Temperaturbereich von 20 - 80°C erfolgt die Dichtebestimmung durch eine elektronische Schwingungsdauermessung, mit Hilfe eines Gerätes nach O. Kratky, welches von der Fa. Anton Paar KG, Graz, vertrieben wird. Dieses Gerät erlaubt, da es sich einfach zu einem geschlossenen System ausbauen läßt, die kontinuierliche Dichtebestimmung bei Absorptionsprozeßen. Als für die Berechnung gleichwertiges System kann man einen Hohlkörper der Masse M betrachten, der an einer Feder mit der Konstanten c aufgehängt ist. Sein Volumen sei mit einem Medium der Dichte d gefüllt. Die Eigenfrequenz f eines solchen Systems ergibt sich zu:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{M + d \cdot V}} \quad (1 - 25)$$

daher die Schwingungsdauer T

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M + d \cdot V}{c}} \quad (1 - 26)$$

Daraus läßt sich mit der Abkürzung  $A = c/4\pi^2 V$  und  $B = 4\pi^2 M/c$  die Dichte d berechnen

$$d = A (T^2 - B) \quad (1 - 27)$$

Für die Differenz der Dichte zweier Medien gilt:

$$d_1 - d_2 = A (T_1^2 - T_2^2) \quad (1 - 28)$$

Somit folgt für die Apparatkonstanten A und B eines individuellen Schwingers, die aus zwei Eichmessungen an Präparaten bekannter Dichte ( z.B. Luft und Wasser ) ermittelt werden können:

$$A = \frac{d_1 - d_2}{T_1^2 - T_2^2} \quad (1 - 29) \quad B = T_2^2 - \frac{d_2}{A} \quad (1 - 30)$$

Für das Meßgerät gilt die Proportionalität zwischen Dichtedifferenz und der Differenz der Quadrate der Schwingungsdauer mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  in einem Dichteintervall  $(d_1 - d_2) \leq 0,5 \text{ g/cm}^3$  unabhängig vom Absolutwert der beiden Dichten. Bei Vergrößerung des Intervalls nimmt der Fehler zu, er übersteigt jedoch nicht  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ . Das bedeutet für die Absolutmessung der Dichte, daß nach der Bestimmung von A und B mit Hilfe von Luft und Wasser die Formel (1 - 27) in einem Meßbereich von 0,5 bis  $1,5 \text{ g/cm}^3$  mit der Genauigkeit  $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  gilt. Durch die Wahl anderer geeigneter Eichflüssigkeiten kann der Meßbereich entsprechend verschoben werden.

Für Temperaturen über  $80^{\circ}\text{C}$  wird die Dichte durch Auswiegen der Flüssigkeiten in Pyknometern bestimmt.

### 1.5.3 Gravimetrische Bestimmung von $\text{SO}_2$

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus den nachfolgend beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Gaslöslichkeit, wird das gelöste  $\text{SO}_2$  gravimetrisch bestimmt. Dazu muß das  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert und das organische Absorptionsmedium zerstört werden. Dies erfolgt durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler in einer 5 Gew. - %igen alkalischen Kaliumpermanganatlösung. Der Überschuß an Kaliumpermanganat wird mit konz. Wasserstoffperoxid entfernt. Nach Ansäuern der Lösung mit 2n Salzsäure erfolgt die gewichtsanalytische Bestimmung als Bariumsulfat nach einer Vorschrift von H. Lux [27] .

### 1.5.4 Löslichkeitsbestimmung nach der Gassättigungsmethode

Für die Gassättigungsmethode gibt es eine große Anzahl von Verfahren und Apparaturen [28,29] . Im Rahmen dieser Arbeit wird ein statisches Verfahren gewählt, dabei werden die Phasen in einem zylindrischen Glasgefäß ( s. Abb. 5 ) von ca. 150 ml Rauminhalt in Kontakt gebracht. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt ca. 25 ml. Das Gefäß ist so konstruiert, daß das zu absorbierende Gas durch eine Fritte hinzugefügt wird und die Gasprobe bei völlig in das Temperierbad eingetauchtem Gefäß entnommen werden kann. Während der Gleichgewichtseinstellung ist das Gefäß über ein etwa 10 cm langes feines Kapillarrohr mit der Atmosphäre verbunden. Die Kapillare hat am unteren Ende eine ca. 2 ml fassende kugelförmige Erweiterung um bei der Probenahme eine Veränderung der Gaszusammensetzung zu vermeiden. Die experimentelle Vorgehensweise für die bei Atmosphärendruck durchgeführten Untersuchungen ist wie folgt:



Abb. 5: Absorptionsgefäß zur  
Gassättigungsmethode

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in das Gefäß eingewogen, dieses verschlossen und in ein Temperierbad ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) eingehängt. Nach erfolgreichem Temperatúrausgleich wird die Gefäßaußenwand gereinigt und in kürzester Zeit nach Entnahme aus dem Bad gewogen. Alle späteren Wägungen werden unter Beibehaltung dieser Prozedur durchgeführt. Das Gefäß wird in das Bad zurückgehängt und eine entsprechende Menge Gas über die Fritte hinzugefügt. Die Fritte und deren Zuleitung werden mit Luft durchgeblasen, anschließend wird das

System zur Gleichgewichtseinstellung zwischen fünf und zwölf Stunden temperiert. Nach dieser Zeit werden 1 ml Gasprobe mit einer gasdichten Spritze entnommen und gaschromatographisch analysiert. Das Gefäß mit der Lösung wird dem Temperierbad entnommen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht des  $\text{SO}_2$  in der flüssigen Phase wird aus der Auswaage und dem Gewicht des  $\text{SO}_2$  in der Gasphase, unter Berücksichtigung der jeweiligen Druck- und Temperaturwerte, durch Differenzbildung ermittelt. Zur Erleichterung des Rechenvorganges, wird ein, für den Tischrechner Hewlett Packard 9100 A, erstelltes Programm benutzt.

Wiederholte Wägungen nach obigem Verfahren ergeben Abweichungen unter  $0,002\text{g}$ , d.h. für absorbierte Gasmengen zwischen  $0,1$  und  $3\text{ g}$  eine Schwankung der Meßwerte von  $2$  bis  $0,07\%$ . Vorversuche mit organischen Medien in Stickstoff /  $\text{SO}_2$  - Atmosphäre ergeben keine unterschiedlichen Ergebnisse im Vergleich zu solchen bei Anwesenheit von Luft.

### 1.5.5 Löslichkeitsbestimmung nach der Entgasungsmethode

Bei der Bestimmung der Sättigungslöslichkeit der Gase in den organischen Flüssigkeiten nach der Entgasungsmethode wird der Lösung, die bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck mit Gas gesättigt ist, das gelöste Gas quantitativ entzogen und einer gaschromatographischen Analyse ( s. Kap. 1.5.7 ) unterzogen. Die Entgasung der Lösung kann wahlweise unter vermindertem Druck bei Sättigungstemperatur oder einer höheren Temperatur durchgeführt werden. Das in Abb. 6 wiedergegebene Blockschema soll den grundsätzlichen Aufbau der Apparatur verdeutlichen.

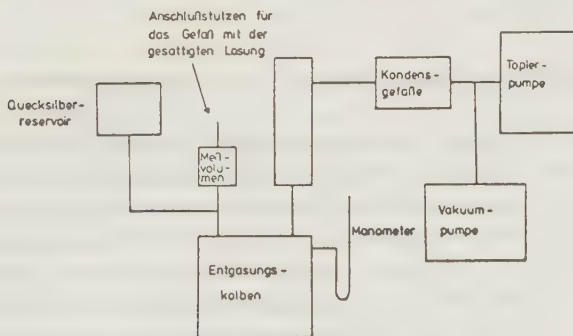


Abb.6: Blockschema zur Entgasungsmethode

Es muß in jedem Falle gewährleistet sein, daß die Untersuchungslösung vor Beginn der eigentlichen Bestimmung bei der Meßtemperatur noch vollständig mit Gas gesättigt ist und die Entgasungsapparatur frei von Gasen ist. Aus diesen

Gründen muß das Meßvolumen, durch dessen restlose Füllung mit der gesättigten Lösung die zur Entgasung kommende Menge volumenmäßig bestimmt ist, auf der Meßtemperatur gehalten werden.

Auf das Meßvolumen wird mittels Schliff das Sättigungsgefäß mit der gesättigten Lösung aufgesetzt. Das Sättigungsgefäß ist unten mit einem Dreiwegehahn versehen, so daß das Meßvolumen und der Anschlußstutzen mit Quecksilber vollgestellt werden können. Das Meßvolumen wird gefüllt, indem man das Quecksilber abfließen läßt. Nach Evakuieren der gesamten Apparatur bis zum Meßvolumen, wird die abgemessene Menge der gesättigten Lösung in den Entgasungskolben abgelassen. Das nun frei werdende Gas wird mit Hilfe einer Töplerpumpe abgepumpt und in einer dazugehörigen Bürette volumenmäßig unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur gemessen.

#### 1.5.6 Löslichkeitsbestimmung nach der Dampfdruckmethode

Bei dieser Methode wird eine bekannte Menge des anfangs gasfreien Lösungsmittels bei einer konstanten Temperatur durch Rühren mit einer bekannten Menge  $\text{SO}_2$  und/oder Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) in innige Berührung gebracht. Die fortschreitende Lösung des Gases wird als Abnahme des Druckes im System verfolgt, und nach Herstellung des Gleichgewichtes kann deren Wert als der vom Druck abhängige Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient angegeben werden. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß sich nach Erreichen des Gleichgewichtes im Gasraum der Apparatur ein mit Dampf der Flüssigkeit gesättigtes Gas befindet. Der Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient (vergl. Kap. 1.4.3) ergibt sich unter den Bedingungen dieser Bestimmungsmethode zu:

$$\alpha' = \frac{V_g}{V_l} = \frac{V_K \cdot p_a - V_K \cdot p_e - V_s' (p_e - p_d)}{V_l (p_e - p_d)},$$

wobei  $p_a$  den Anfangsdruck des trockenen Gases im Meßvolumen  $V_K$  bedeutet,  $p_e$  den Enddruck in der Apparatur nach Erreichen der Gleichgewichts - Löslichkeit,  $p_d$  den Dampfdruck des Lösungsmittels und  $V_1$  das Volumen der gesättigten Lösung, das man bei geringen Löslichkeiten mit hinreichender Genauigkeit als dem Volumen des eingebrachten Lösungsmittels gleich ansehen kann. Mit  $V'_s$  ist der Gasraum über der Flüssigkeit im Gefäß bezeichnet.

Diese Methode ermöglicht es, den Löslichkeitskoeffizienten der Gase auch in sehr gut lösenden Flüssigkeiten zu bestimmen, da die Sättigungslöslichkeit der Gase bei kleinem Partialdruck noch im Bereich der Gültigkeit des Henry - Dalton'schen Gesetzes gemessen werden kann. Weiterhin gestattet sie ganz allgemein die Sättigungslöslichkeit von Gasen zu bestimmen, die Quecksilber angreifen, da die Abmessung des Gases nicht über Quecksilber volumetrisch vorgenommen zu werden braucht.

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Bei der Messung wird in das Sättigungsgefäß 14 eine bekannte Menge Lösungsmittel eingebracht, anschließend die Gesamtapparatur, deren Volumen zu  $4569 \pm 2$  ml ermittelt ist, evakuiert. Danach wird die Apparatur mit Ausnahme des Sättigungsgefäßes über die Gasmischeinrichtung ( s. Kap. 1.5. 9 ) bis zu einem gewünschten Druck mit Gas gefüllt. Die Membranpumpe 13 wird eingeschaltet und die Ventile zum Sättigungsgefäß geöffnet. Sofortige Druckablesung ergibt den Anfangsdruck. Die Lösung wird gerührt und das Gas ca. 6 Stunden im Kreis gefahren. Der Enddruck wird abgelesen und die Gaszusammensetzung gaschromatographisch analysiert.

Die Druckmessung erfolgt mit einem Membrankörper - Differenzdruck - Meßwerk ( Barton - Zelle, Fa. Schöppe - Faeser GmbH, Minden ) 2 , das in Verbindung mit einem entsprechenden Vorbau als elektronischer Meßumformer 3 verwendet wird. Die Meßspanne beträgt 0 - 250 mbar. Bei entsprechender Einstellung des Referenzdruckes kann der gesamte Druckbereich 0 - 1 bar vermessen werden. Die gaschromatische Analyse der Gaszusam-

mensetzung erfolgt über ein Sechs - Wegeventil 11 und eine geeichte Meßschleife 12 . Die notwendige Temperaturkonstanz in den Kolben und Leitungen wird mit Hilfe eines Luftthermostaten erhalten.

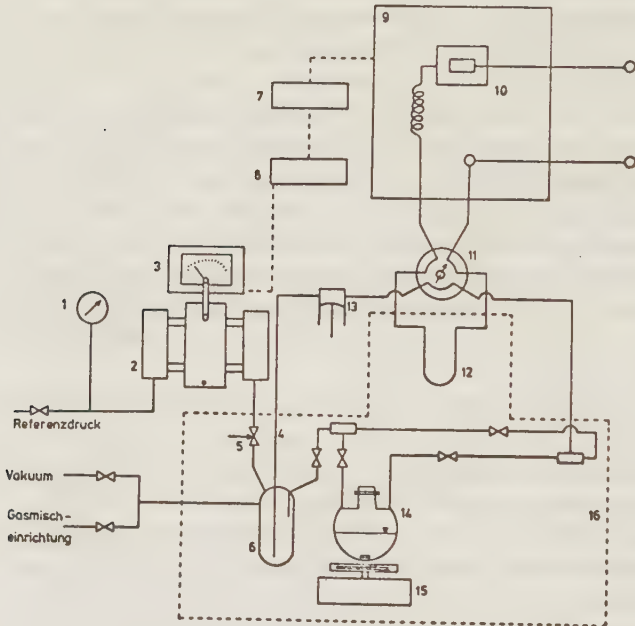


Abb.7: Schema der Versuchsanlage zur Dampfdruckmethode

Erläuterungen zu Abb.7

1 Federmanometer, 2 Barton - Zelle, 3 Meßumformer, 4 Ventil, 5 Entlüftungsschraube, 6 Gasbehälter, 7 Rechneranschluß, 8 Potentiometerschreiber, 9 Gaschromatograph, 10 Detektor WLZ, 11 6-Wegeventil, 12 Meßschleife, 13 Membranpumpe, 14 Sättigungsgefäß, 15 Rührmotor, 16 Luftthermostat

## 1.5.7 Gaschromatographische Analysen

### 1.5.7.1 Untersuchung der Gasphasenzusammensetzung

Zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung dient ein Gaschromatograph mit Wärmeleitdetektor, Fabrikat Intersmat I GC 120 ML. Aus dem Gasraum über der Flüssigkeit wird 1 ml Probe mit einer gasdichten Spritze entnommen und in den auf 126°C aufgeheizten Einspritzblock injiziert. Die Säule ist 70 cm lang, aus rostfreiem Stahl und hat einen Innendurchmesser von 4 mm. Als Füllung dient Silikagel der Körnung 0,2 - 0,3 mm. Das Silikagel wird vor dem Einfüllen in die Säule mit verdünnter Säure gewaschen, kurz gespült und anschließend bei 100°C im Warmluftschrank getrocknet. Die Säulentemperatur beträgt 126°C, die Detektortemperatur 140°C. Als Trägergas dient Helium. Der Gasdurchfluß beträgt 50 ml/min. Das Chromatogramm wird mit einem Kompensationsschreiber der Fa. Phillips aufgezeichnet und wahlweise mit Hilfe eines automatischen Integrators ( Fabrikat Hewlett Packard 3377 B ) bzw. über einen Siemens Prozeßrechner 330 mit GC - Auswerteeinheit quantitativ ausgewertet. Die Eichung des Gaschromatographen erfolgt durch Untersuchung von Vergleichsproben bekannten Gehaltes. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung liegt bei etwa 2% des Meßwertes.

### 1.5.7.2 Untersuchung der Flüssigphasenzusammensetzung

Die analytische Untersuchung der Zusammensetzung des Entlösungsgases erfolgt mit Hilfe eines Gaschromatographen der Fa. Perkin - Elmer, Modell 900, als Detektor wird eine Wärmeleitzelle mit Vorsäule benutzt. Wasserstoff dient als Trägergas. Der Gasdurchfluß beträgt 30 ml/min. Die Trennung der Gaskomponenten erfolgt in einer 1,5 m Säule aus Glas, die mit Silikagel der Körnung 0,2 - 0,3 mm gefüllt ist. Das Silikagel wird wie in Kap. 1.5.7.1 beschrieben vorbehandelt. Die Einspritzmenge beträgt 8 µl begaste Flüssigkeit und wird mit

einer gasdichten Spritze injiziert. Die Temperatur des Einspritzblockes beträgt  $150^{\circ}\text{C}$ . Die Säulentemperatur beträgt  $100 - 150^{\circ}\text{C}$  bei einer Initialzeit von 1min, einem Anstieg von  $24^{\circ}\text{C}$  pro Minute und einer Endzeit von 6 - 12 min je nach Probe. Die Detektortemperatur beträgt  $200^{\circ}\text{C}$ . Das Chromatogramm wird mit einem Kompensationsschreiber der Fa. Phillips aufgezeichnet und mit Hilfe eines Siemens - Prozeßrechners 330 quantitativ ausgewertet. Die Eichung des Gerätes erfolgt durch Untersuchung von Vergleichsproben bekannten Gehaltes. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung liegt bei etwa 2% des Meßwertes.

#### 1.5.8 Spektroskopische Untersuchung der Bindungsart

In der Bemühung die Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  - Komplexen in manchen der untersuchten Flüssigkeiten zu bestätigen, werden eine Reihe von Proben der organischen Lösemittel,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_2$  - gesättigtem Lösemittel in verschiedenen Konzentrationen in einem Perkin-Elmer-Infrarot-Spektralphotometer 577 untersucht. Als Solvent wird Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Der interessierende Wellenlängenbereich liegt zwischen  $400$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $900$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Die Abbildungen im Kap. 1.6 beinhalten zudem einen kleinen Bereich zwischen  $2800 - 3200\text{ cm}^{-1}$ , der die  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  Valenzschwingungsbanden enthält, deren Intensität als Maß der Anpassung der Lösemittelkonzentrationen dient. Da die verwendeten Küvetten geringfügige Unterschiede in ihrer Dicke aufweisen ist es nicht möglich in beiden Küvetten die Konzentrationen von organischem Lösemittel und Solvent genau anzupassen, so daß im Bereich in welchem beide stark absorbieren ( zw.  $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$  und teilweise  $1000\text{ cm}^{-1}$  ) nur qualitative Schlußfolgerungen gezogen werden können.

Die Konzentration der Lösemittel in Tetrachlorkohlenstoff beträgt bei den Messungen ca. 5 - 10 Vol. - %.  $\text{SO}_2$  zeigt zwei typische Banden ( s. Abb.8 ). Die Bande bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  gehört

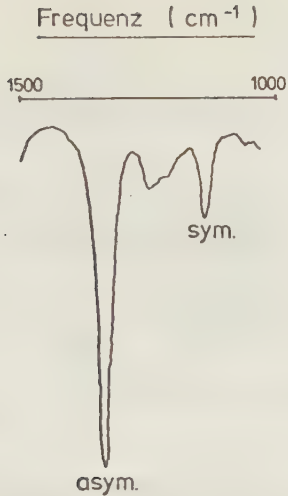


Abb.8: IR-Spektrum von SO<sub>2</sub> in Tetra-  
chlorkohlenstoff gegen Tetrachlorkohlen-  
stoff

zur asymmetrischen Valenzschwingung, die Bande bei 1143 cm<sup>-1</sup>  
zur symmetrischen Valenzschwingung von freiem SO<sub>2</sub>.  
Zur Auswertung der Spektren wird "The Aldrich Library of  
Infrared Spectra" [30] herangezogen.

#### 1.5.9 Apparatur zur kontinuierlichen Dosierung von Gasgemischen

Das System beruht auf der thermischen Massendurchflußmessung  
und Massendurchflußregelung und ist für die gleichzeitige  
Dosierung von drei Gasströmen für die Bereiche 0 - 50,

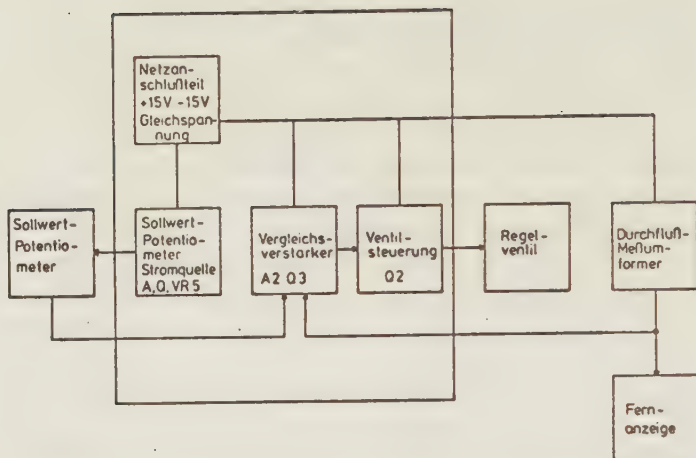


Abb9: Blockschaltbild des thermischen Regelsystems

0 - 100 und 0 - 2000 ml/min ausgelegt. Der im Meßwertgeber ( s. Abb. 10 ) enthaltene Meßfühler ist ein Rohr aus rostfreiem Stahl mit einer Heizwicklung in der Mitte und zwei beiderseits angeordneten Meßwicklungen. Die in der Heizwicklung erzeugte Wärmemenge wird von dem Fluid zu den Meßwicklungen geleitet. Die dort auftretende Temperaturdifferenz steigt mit der Durchflußmenge von 0 bis zu einem Maximalwert an und wird mit einer Brückenschaltung gemessen. Da der Wärmetransport an die Massenteilchen gebunden ist, verhält sich der Meßwert proportional zur durchströmten Masse. Die Heiz- und Meßwicklungen sind so angebracht, daß sie nicht direkt mit dem durchfließenden Medium in Berührung kommen und damit gegen einen eventuellen korrosiven Angriff geschützt sind. Die an der Meßbrücke auftretende Spannung wird verstärkt, linearisiert und kann neben der Anzeige als Ausgangssignal ( 0 .... 5 V = ) zur Registrierung oder

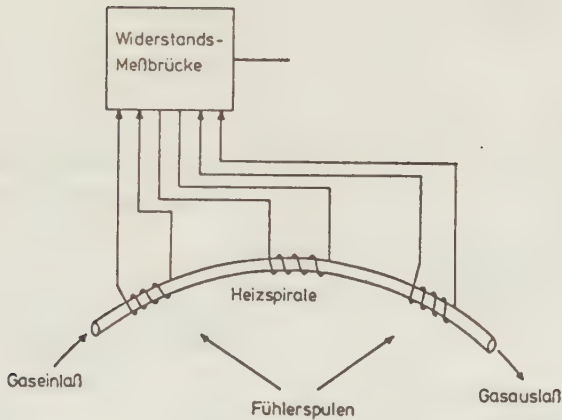


Abb.10: Blockschaltbild des Durchfluß - Meßumformers

Regelung verwendet werden. Die automatische Regeleinrichtung ( s. Abb. 9 u. 11 ) besteht außer dem Durchfluß - Meßumformer ( Abb. 10 ) aus den folgenden drei Einheiten:

- a) Durchfluß - Regelventil, das unmittelbar hinter dem Meßumformer angeordnet ist. Es spricht auf ein Fehlersignal an und erhöht oder vermindert den Massendurchfluß, bis der gemessene Durchfluß gleich dem geforderten Durchfluß ist.
- b) Geber - Potentiometer ( Sollwerteinstellung ), ein 10 - Gang- Präzisionspotentiometer, 1 kOhm, mit eingebauter Stellungsanzeige, die eine genaue und gut reproduzierbare Einstellung des Massendurchflusses auf 1/1000 des Meßbereiches ermöglicht.
- c) Anzeigeinstrument/Regler/Netzanschlußteil, sie ermöglichen die Anzeige des Durchflußwertes und enthalten alle Regel-

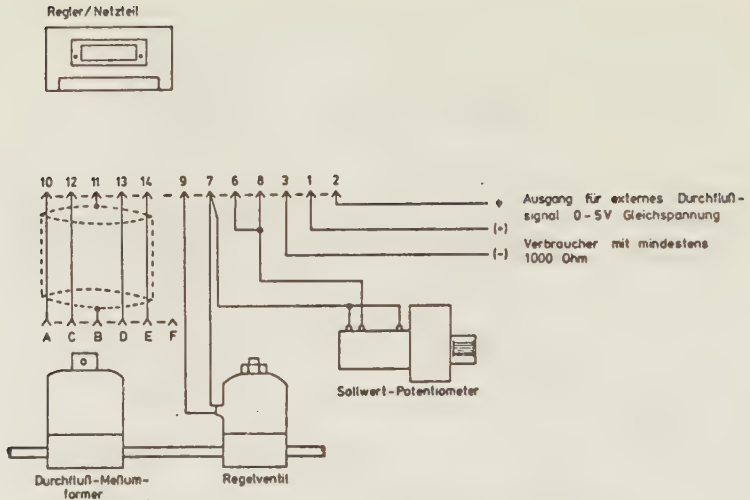


Abb.11: Verdrahtungsplan für eine Anlage aus Durchfluß-Meßumformer, Regelventil, Sollwert-Potentiometer und Regler/Netzanschlussenteil ohne Anzeigeinstrument

funktionen.

Der Netzteil ( s. Abb. 12 ) besteht aus einem Transformator T1, den Gleichrichtern CR1, CR2, CR3, und CR4, den Siebkondensatoren C3 und C4, den Regel - Zener - Dioden VR1 und VR2, sowie den Reihen - Transistoren Q4 und Q5. An den Emitttern von Q4 und Q5 kann eine geregelte Gleichspannung von  $\pm 15V$  zum Betreiben der Regelkreise und des Meßumformers abgenommen werden. Konstantstrom vom Sollwert - Potentiometer - Quellenstromteil wird über das Sollwert - Potentiometer an Schaltungs - Null gelegt. Der Schleifer von R 15 ist so eingestellt, daß bei auf Maximalwert stehendem Sollwert - Potentiometer am letzteren eine Spannung von 5 V liegt. Wird am Sollwert - Potentiometer ein Wert gewählt, so wird die entsprechende



Spannung an die nicht umkehrende Klemme des Vergleichsverstärkers A2 gelegt. Hierdurch wird der Treibertransistor Q3 geöffnet, der die Basis des Magnetventilstrom - Steuertransistors Q2 ansteuert. Durch das Solenoidventil fließender Strom, veranlaßt das Ventil zum Öffnen, so daß mehr Gas durch den Meßumformer strömt. Der Ausgang des Meßumformers gelangt an die Umkehrklemme von A2, kommt mit umgekehrter Polung wieder heraus und drosselt durch Rückkopplung den Treibertransistor, bis sich im Ventil Gleichgewicht eingestellt hat. Das Potentiometer R 14 dient zur Nullverschiebung der Abweichung von A2 und wird so eingestellt, daß ein Ausgang Null erhalten wird, wenn das Sollwert - Potentiometer auf Null steht.

Das Gerät ist in der Zentralen Elektronikwerkstatt der Technischen Fakultät der FAU - Erlangen - Nürnberg unter der Nummer 1139 - 6 zusammengestellt worden. Dazu sind ein Netzteil, Regelventil und Durchflußmeßumformer als fertige Bauteile von der Fa. Brooks Instrument, Pinneberg, bezogen worden.

#### 1.5.10 Apparatur zur kontinuierlichen Absorption

Die zur Bestimmung des Verhältnisses von Gas - zu Flüssigkeitsmenge benützte Apparatur ist in Abb. 13 schematisch dargestellt. Aus einem 10 l Doppelmantelzylinder gelangt die Waschflüssigkeit über eine Kolbenpumpe zum Kopf einer 10 - bödigen Glockenbodenkolonne ( Normag, Art. Nr. 8500 ). Die Glasboden - Konstruktion ist in Abb. 14 im Maßstab 1:2 wiedergegeben ( Bodenabstand : 5 cm, Durchmesser : Kolonne 4,4 cm, Glockenhals 1,4 cm ). Das erwärmte Rohgas durchströmt die Kolonne im Gegenstrom. Die Mengenmessung der Flüssigkeit erfolgt mit einem Rücklaufmesser der Fa. Normag ( Art. Nr. 8600 ), die des Gasstromes mit Experimentiergaszählern der Fa. Elster ( Art. Nr. 9178,  $Q_{\max} = 200 - 500 \text{ l/h}$  ).



## 1.6 Experimentelle Ergebnisse

### 1.6.1 Auswertung der Meßwerte

Bei der experimentellen Bestimmung der Löslichkeitsisobaren durch gravimetrische Analyse des  $\text{SO}_2$  in der gesättigten Lösung erhält man als Meßergebnis  $\text{gSO}_2/\text{kg}$  Lösung. Die Entgasungsmethode liefert als Ergebnis  $\text{ml SO}_2 / \text{Liter Lösungsmittel}$ . Das zur Umrechnung in den Technischen Löslichkeitskoeffizienten benötigte Molvolumen des  $\text{SO}_2$  wird in der Literatur [51] für  $0^\circ\text{C}$  und 1013,25 mbar zu  $21,89 \text{ m}^3/\text{kg-Mol}$  angegeben. Die in Abhängigkeit von der Temperatur benötigten Dichtewerte der Lösungsmittel sind experimentell bestimmt ( s. Tab. 3, Abb. 4 u. 5 des Anhanges ). Der Gesamtdruck beträgt bei den Untersuchungen  $980 \pm 5$  mbar. Zur Korrektur auf 1 bar wird die Gültigkeit des Henry - Daltonschen Gesetzes angenommen.

Bei der Bestimmung der Löslichkeitsisothermen nach der Gas-sättigungsmethode erhält man die experimentellen Ergebnisse als  $\text{gSO}_2 / 100\text{g}$  Lösungsmittel. In den graphischen Darstellungen sind diese direkt eingetragen. Zur mathematischen Auswertung wird, nach IR - spektroskopischer Bestätigung von komplexartigen Wechselwirkungen zwischen  $\text{SO}_2$  und den Lösungsmittelmolekülen, die Gültigkeit der in Kap. 1.4.2 abgeleiteten Gleichung ( 1 - 19 ) angenommen.

### 1.6.2 Untersuchte Systeme

#### 1.6.2.1 Die Systeme $\text{SO}_2$ / Kohlenwasserstoffe

Es werden die Substanzen Tetrahydronaphthalin, Spindelöl - (3 - 4) und n-Dodecan untersucht. Die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Tetrahydronaphthalin ist so gering, daß sie sich nach der Dampfdruckmethode ( vgl. Kap. 1.5 ) nicht mehr nachweisen läßt. Dieses Verhalten ist insofern interessant, als

sich daraus ergibt, daß man mit Tetrahydronaphthalin Gase waschen kann, welche beträchtliche Mengen von  $\text{SO}_2$  enthalten, ohne daß eine merkliche Menge an  $\text{SO}_2$  aufgenommen wird [34]. So lösen sich in Tetrahydronaphthalin aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, sowie deren Nitro- und Halogen-derivate [35], ferner Verbindungen des Typs  $\text{H}_n\text{X}$  [36], mit X = Element der 5-, 6- und 7-ten Elementengruppe. Spindelöl - 3,4 und n - Dodecan [37] zeigen eine gewisse Lösefähigkeit, doch ist diese sehr klein, wie der Vergleich mit reinem Wasser in Abb. 15 zeigt.

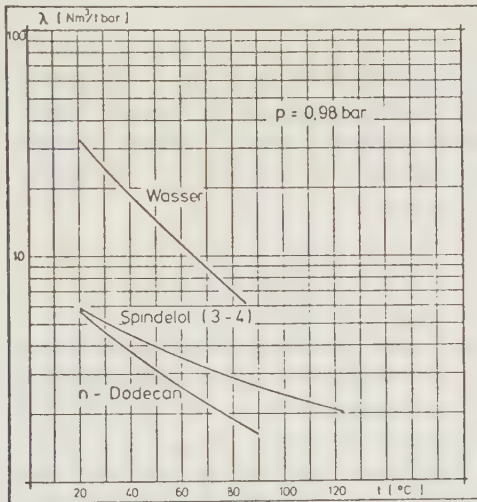


Abb.15: Löslichkeitsisobaren Schwefeldioxid  
in Kohlenwasserstoffen;  $\text{H}_2\text{O}$

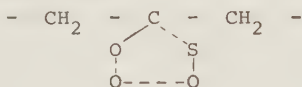
Ältere Löslichkeitsangaben für  $\text{SO}_2$  in Paraffinen finden sich bei W. Seyer [37], in Benzol und Homologen bei J. Horiuti [38]. Ein zur Kontrolle der Meßverfahren durchgeführter Vergleich, zwischen diesen Angaben und experimentell nach

der Gassättigungsmethode und der Dampfdruckmethode ermittelten Werten, zeigt keine ausgeprägten Abweichungen.

Die Lösefähigkeit für Kohlendioxid (  $\text{CO}_2$  ) ist in Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Drücken ebenfalls sehr gering. So beträgt der nach der Gassättigungsmethode ermittelte technische Löslichkeitskoeffizient bei  $40^\circ\text{C}$  für  $\text{CO}_2$  in n - Dodecan  $\lambda_{40}^{\text{CO}_2} = 1,4 \text{ Nm}^3/\text{t bar}$ . Dieser Wert stimmt gut mit Angaben in den Tabellen - Werken von Landolt - Börnstein [47] und H. Stephen [48] überein.

#### 1.6.2.2 Die Systeme $\text{SO}_2$ / Ketone

Bekanntlich reagiert Aceton mit  $\text{SO}_2$  in der Weise, daß der Ketonsauerstoff eine Verbindung mit den Sauerstoffatomen des Schwefeldioxids eingeht, während des Schwefelatom am Ketonkohlenstoff gebunden wird [34,41]. Ganz allgemein läßt sich das Reaktionsprodukt einer solchen Restfeldbindung durch folgende Formel darstellen:



Im IR - Spektrum sieht man die starke Beeinflussung der C - ( CO ) - C Gruppierung durch das anwesende  $\text{SO}_2$  an der Veränderung der Banden bei  $380 - 450 \text{ cm}^{-1}$  und  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . Die Störung an dieser Gruppe ( s. Abb. 16 ) nimmt mit steigender Temperatur ab, dies erklärt den Temperaturgang der Lösefähigkeit der Ketone ( s. Abb. 17 ). Von den untersuchten Ketonen, Cyclohexanon ( Kp.  $156^\circ\text{C}$  ), Hexandion - 2,5 ( Kp.  $194^\circ\text{C}$  ) und  $\gamma$  - Butyrolacton ( Kp.  $206^\circ\text{C}$  ) [49,50], dürfte Cyclohexanon [42] wegen seines hohen Dampfdruckes für die Praxis nicht besonders interessant sein. Die bei  $30^\circ\text{C}$  gemessenen Löslichkeitsisothermen sind in Abb. 18 dargestellt. Durch anwesendes  $\text{CO}_2$  wird die Lösefähigkeit der Ketone für  $\text{SO}_2$  verändert. Bringt man z.B. bei 986,6 mbar Gesamtdruck ein Gasgemisch der Zusammensetzung  $\text{SO}_2$  :

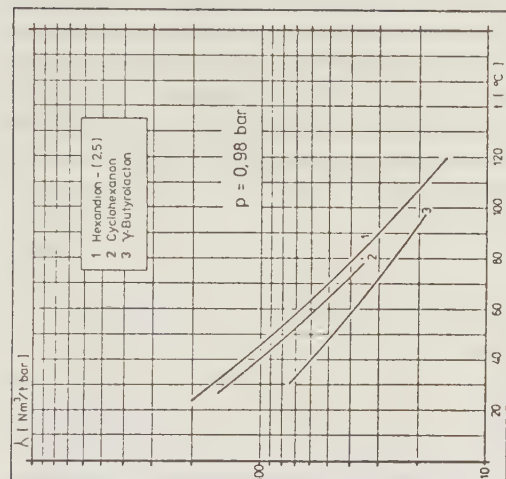


Abb.17: Löslichkeitsisobaren Schwefeldioxid in Ketonen

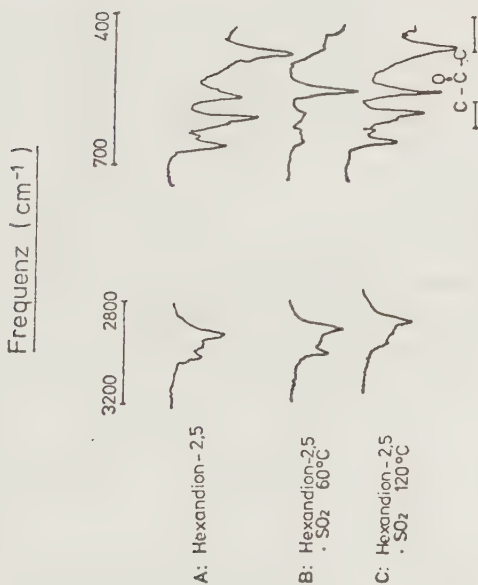
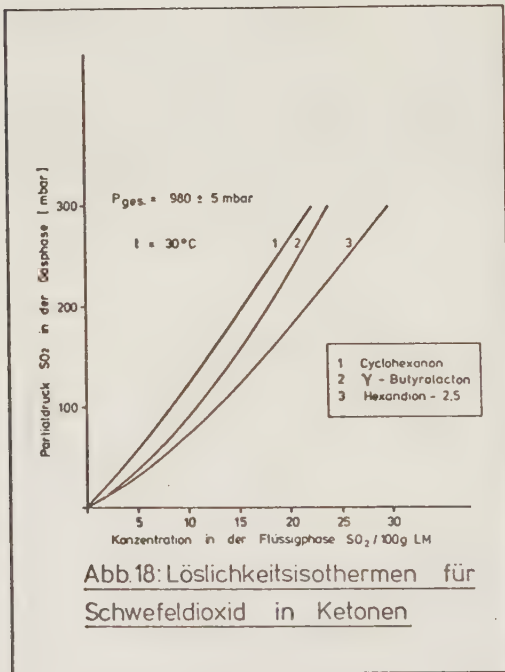


Abb.16: IR - Spektren Hexandion-2,5 /  $\text{SO}_2$  - Lösungen

6,5 Vol - % entsprechend einem Partialdruck von 64,1 mbar,  $\text{CO}_2$  : 13,5 Vol - % entsprechend einem Partialdruck von 133,2 mbar, Rest Stickstoff bei  $30^\circ\text{C}$  zur Absorption in Hexandion- ( 2,5 ), so findet man in der Flüssigphase 5,8 g  $\text{SO}_2$  und 0,08 g  $\text{CO}_2$  pro 100 g Lösungsmittel. Dies sind 0,6 g  $\text{SO}_2$  / 100 g LM weniger als bei der Absorption ohne Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  .



### 1.6.2.3 Die Systeme $\text{SO}_2$ / Alkohole

Die untersuchten Alkohole ( s. Abb. 19 ) zeigen, daß auch die Hydroxylgruppe gegenüber  $\text{SO}_2$  wirksam wird, so daß die Lösefähigkeit für  $\text{SO}_2$  im Vergleich zu den reinen Kohlenwasserstoffen zunimmt. Im IR - Spektrum ist die Bandenlage der -CHOH Gruppierung ( s. Abb. 20 ) nicht verändert, man findet jedoch bei  $525 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande wie sie für die Gruppierung  $>\text{SO}_2$  typisch ist. Bei den Polyethylenglykolen ( s. Abb. 21 ) ist diese Bande besonders stark ausgeprägt, was auf eine Wechselwirkung des  $\text{SO}_2$  mit den Etherbrückenatomen schließen läßt. Für Polyethylenglykol mit dem Molekulargewicht 400 ( PEG 400 ) sind die Löslichkeitsisothermen in Abb. 22 wiedergegeben. Höhermolekulare Glykole haben zwar eine größere Lösefähigkeit, sind aber wegen der mit steigender Kettenlänge zunehmenden Viskosität ( s. Abb. 1 des Anhanges ) für Waschprozesse wenig geeignet.

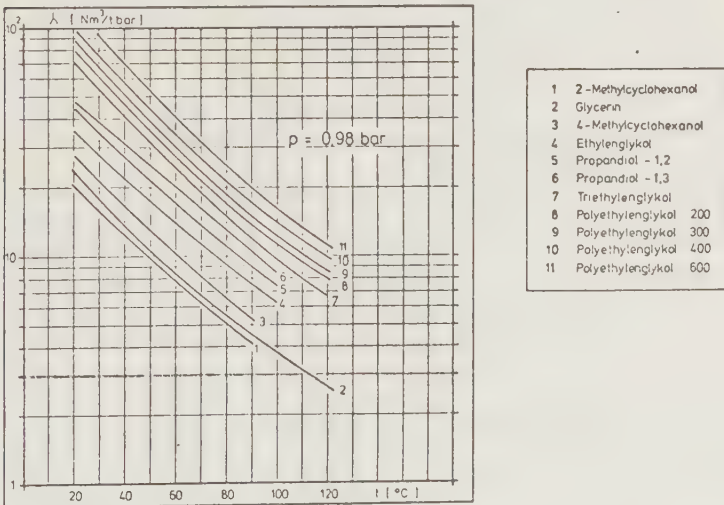


Abb.19: Löslichkeitsisobaren für Schwefeldioxid  
in Alkoholen

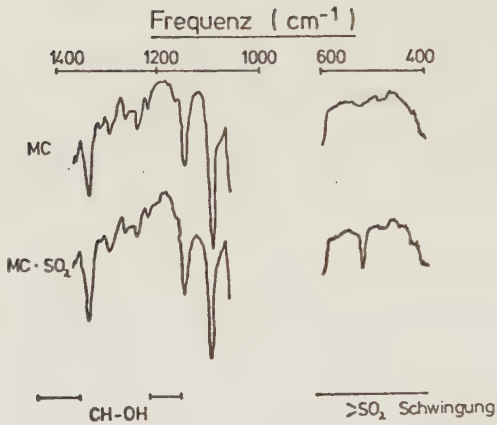


Abb.20: IR - Spektren Methylcyclohexanol-4 / SO<sub>2</sub>

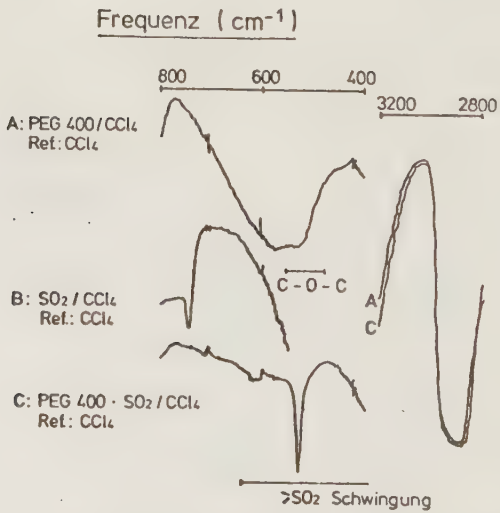


Abb.21: IR - Spektren PEG 400 / SO<sub>2</sub>

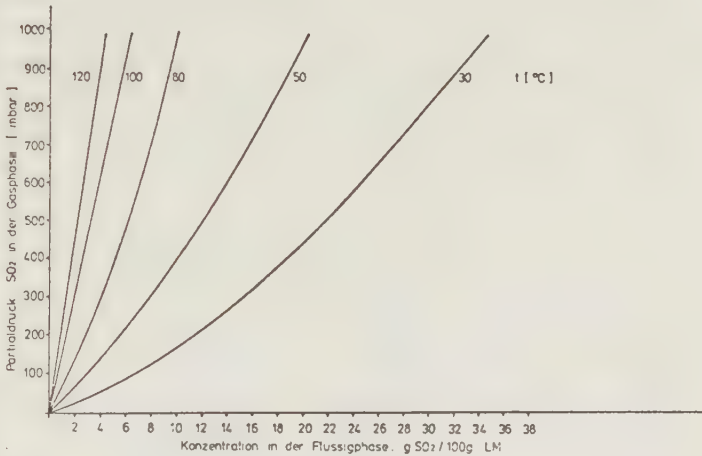


Abb.22: Löslichkeitsisothermen für Schwefeldioxid  
in PEG 400

Bezüglich der Beeinflussung der Lösefähigkeit von Polyethylenglykol 400 für  $\text{SO}_2$  durch anwesendes  $\text{CO}_2$  ergeben die Untersuchungen, daß diese nur im geringen Umfang, maximal um 0,1 g / 100 g LM verringert wird. Die gleichzeitige Lösekapazität für  $\text{CO}_2$  neben  $\text{SO}_2$  ist sehr gering ( s. Abb. 23 )

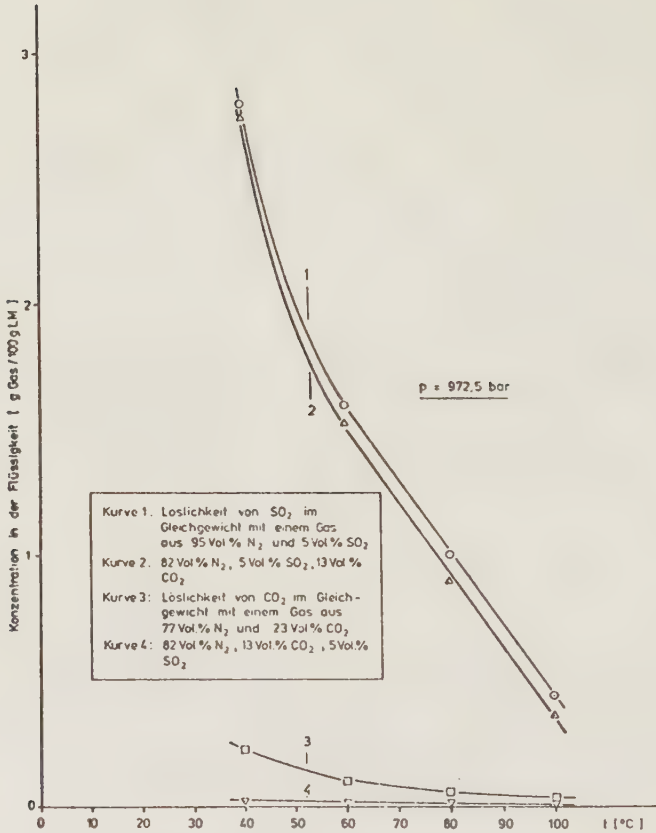


Abb23: Löslichkeit in Polyethylenglykol

#### 1.6.2.4 Die Systeme $\text{SO}_2$ / Ether

Durch die Absorption von  $\text{SO}_2$  treten bei den untersuchten Ethern die bereits bei den Polyethylenglykolen angegebenen Veränderungen in den IR - Spektren besonders deutlich hervor ( Abb. 24 ). Daneben können Störungen im Bereich der freien symmetrischen bzw. asymmetrischen Valenzschwingung des  $\text{SO}_2$  ( $1345$  bzw.  $1335 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden.

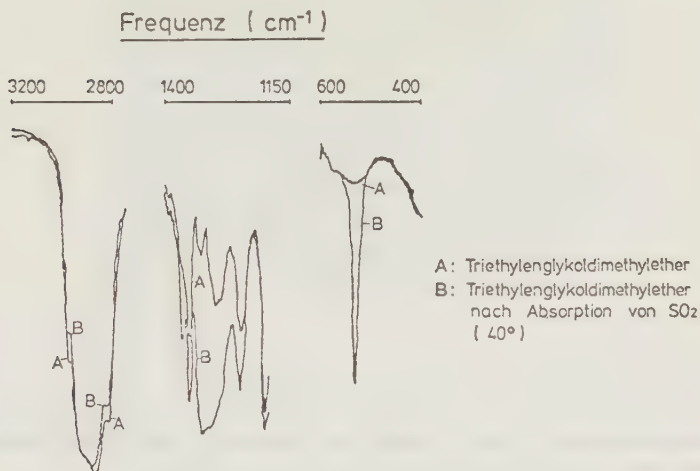


Abb.24:IR-Spektren Triethylenglykoldimethylether

Die Löslichkeitsisobaren für die untersuchten Ethylenglykoldimethylether sind in Abb. 25 dargestellt. Die experimentell bestimmten Löslichkeitsisothermen der Ethylenglykoldimethylether sind in den Abb. 26 und 27 wiedergegeben. Zum Vergleich sind in Abb. 26 Werte nach Albright [46] mit eingezeichnet, die sich gut in das Diagramm einfügen.

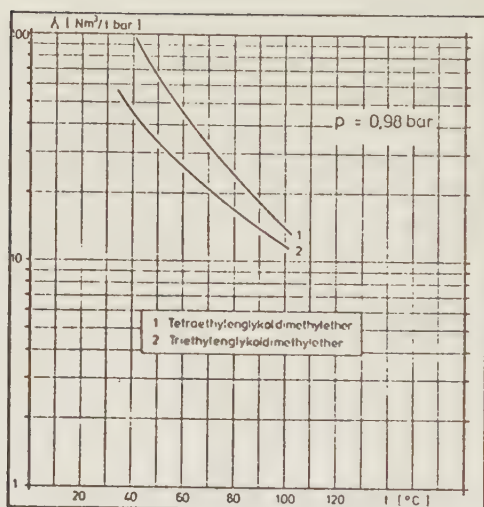


Abb.25: Löslichkeitsisobaren für Schwefeldioxid in Ethern

Durch anwesendes  $\text{CO}_2$  wird die Lösefähigkeit für  $\text{SO}_2$  in den untersuchten Ethern, unter den in Kap. 1.6.2.3 beschriebenen Bedingungen nicht signifikant verändert.

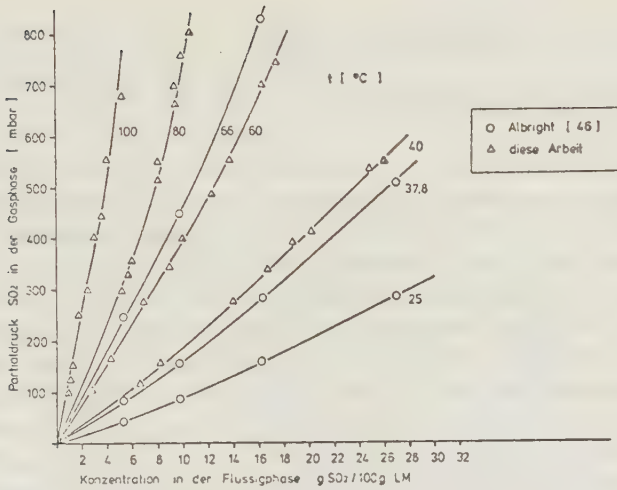


Abb.26: Löslichkeitsisothermen für Schwefeldioxid in Tetraethyleneglycoldimethylether

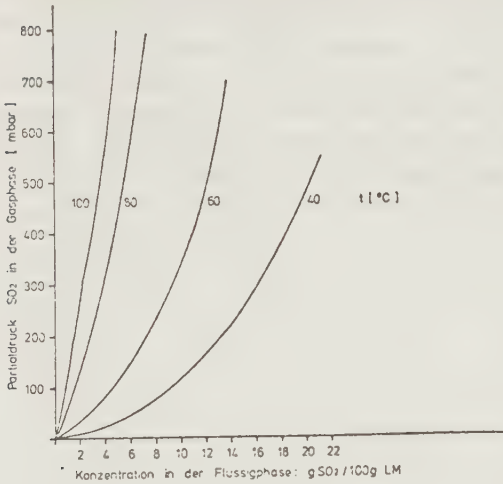


Abb.27: Löslichkeitsisothermen für Schwefeldioxid in Triethyleneglycoldimethylether

### 1.6.2.5 Die Systeme $\text{SO}_2$ / Ester

#### 1.6.2.5.1 Phosphorsäureester

Eine Reihe von Autoren schlagen Tri - n - butylphosphat als Absorptionsmedium zur Reinigung schwefelhaltiger Gase (  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  ) vor [ 29,40,41,42,43 ] . Zur Erweiterung der Kenntnisse über das Lösevermögen werden in dieser Arbeit eine Reihe von Phosphorsäureestern untersucht und wie aus Abb. 28 hervorgeht zeigen diese bei Atmosphärendruck eine gute Lösefähigkeit. Die experimentellen Werte für das Lösungsgleichgewicht des  $\text{SO}_2$  bei verschiedenen  $\text{SO}_2$  - Partialdrücken sind für das System  $\text{SO}_2$  - Tri - n - butylphosphat ( TBP ) in Tab. 5 wiedergegeben. Die Auswertung der Meßergebnisse ist stellvertretend für alle untersuchten Phosphorsäureester an diesem System aufgeführt, da man hierfür Vergleichswerte in der Literatur [29] findet. Zur Korrelation der Meßwerte wird die Quadratsummenminimierung nach Marquardt [52] verwendet. Es handelt sich dabei um eine nichtlineare Regression, wobei die Quadratsumme der Differenzen zwischen den auf Grund eines Modells vorhergesagten und beliebig vielen beobachteten Werten zur Ermittlung der gesuchten Modellparameter minimiert wird.

Als Modell dient Gleichung ( 1 - 19 ) in der Form

$$p_{\text{SO}_2} = H \cdot \frac{T_1 + T_3}{T_2 + T_3} \quad ( 1 - 32 )$$

$$\text{mit } T_1 = N_2 - N_1$$

$$T_2 = N_1 + N_2$$

$$T_3 = \sqrt{(N_1 + N_2)^2 - 4 \frac{K \cdot N_1 \cdot N_2}{K + 1}}$$

$N_1$  ergibt sich für 100 g Tri - n - butylphosphat zu 0,375 mol / 100 g,

$N_2$  durch Division von  $c_{SO_2}$  aus Tab. 5 durch das Molekulargewicht von  $SO_2$ .

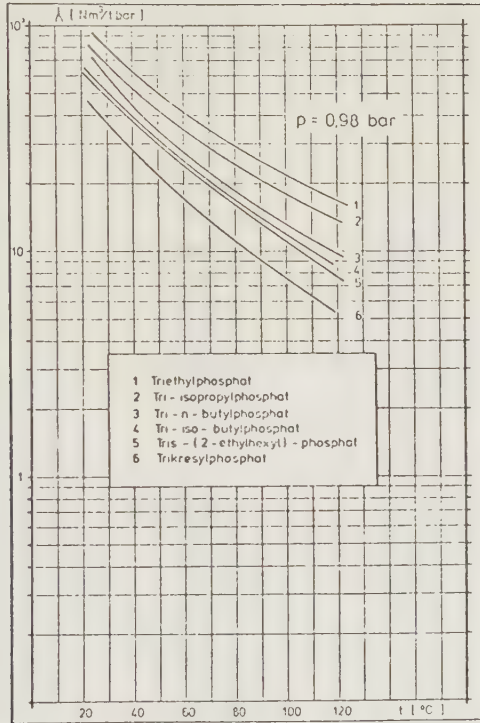


Abb.28: Löslichkeitsisobaren für Schwefeldioxid in Phosphorsäureestern

Tab. 5 Experimentell ermittelte Werte des Partialdruckes von  $\text{SO}_2$  über Tri - n - butylphosphat

| Temp.              | $\text{P}_{\text{SO}_2}$ | $\text{C}_{\text{SO}_2}$ | $\text{N}_2$ |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | mbar                     | g/100g LM                | mol/100g LM  |
| 40                 | 35                       | 1,81                     | 0,0283       |
|                    | 50                       | 2,52                     | 0,0393       |
|                    | 75                       | 3,59                     | 0,0560       |
|                    | 90                       | 4,25                     | 0,0663       |
|                    | 110                      | 5,03                     | 0,0785       |
|                    | 205                      | 8,23                     | 0,1285       |
|                    | 310                      | 10,86                    | 0,1695       |
|                    | 435                      | 13,83                    | 0,2159       |
|                    | 690                      | 17,21                    | 0,2686       |
|                    | 895                      | 22,56                    | 0,3521       |
| 60                 | 33                       | 1,12                     | 0,0175       |
|                    | 60                       | 1,64                     | 0,0256       |
|                    | 110                      | 2,85                     | 0,0445       |
|                    | 195                      | 5,28                     | 0,0824       |
|                    | 355                      | 6,86                     | 0,1071       |
|                    | 400                      | 7,81                     | 0,1219       |
|                    | 485                      | 8,90                     | 0,1389       |
|                    | 595                      | 10,31                    | 0,1609       |
|                    | 695                      | 11,58                    | 0,1808       |
|                    | 805                      | 12,95                    | 0,2022       |
|                    | 900                      | 14,01                    | 0,2186       |
| 80                 | 82                       | 1,13                     | 0,0176       |
|                    | 213                      | 2,79                     | 0,0436       |
|                    | 276                      | 3,53                     | 0,0551       |
|                    | 359                      | 4,45                     | 0,0695       |
|                    | 404                      | 4,93                     | 0,0770       |
|                    | 539                      | 6,28                     | 0,0980       |

Tab. 5 Fortsetzung

| Temp.              | $p_{\text{SO}_2}$ | $c_{\text{SO}_2}$ | $\text{N}_2$ |
|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | mbar              | g/100g LM         | mol/100g LM  |
| 80                 | 642               | 7,23              | 0,1128       |
|                    | 697               | 7,72              | 0,1205       |
|                    | 706               | 7,80              | 0,1217       |
|                    | 809               | 8,67              | 0,1353       |
| 100                | 50                | 0,57              | 0,0089       |
|                    | 86                | 1,00              | 0,0156       |
|                    | 115               | 1,51              | 0,0235       |
|                    | 240               | 2,09              | 0,0326       |
|                    | 332               | 2,79              | 0,0436       |
|                    | 400               | 3,10              | 0,0484       |
|                    | 533               | 3,75              | 0,0585       |
|                    | 655               | 4,35              | 0,0679       |
|                    | 759               | 4,82              | 0,0752       |
|                    | 856               | 5,39              | 0,0841       |
| 120                | 80                | 0,42              | 0,0065       |
|                    | 132               | 0,69              | 0,0108       |
|                    | 200               | 0,85              | 0,0132       |
|                    | 268               | 1,00              | 0,0156       |
|                    | 334               | 1,13              | 0,0177       |
|                    | 467               | 1,59              | 0,0248       |
|                    | 533               | 1,62              | 0,0252       |
|                    | 627               | 1,89              | 0,0296       |
|                    | 737               | 1,92              | 0,0300       |
|                    | 800               | 1,95              | 0,0304       |

Gesucht sind diejenigen Werte der Modellparameter, für die die Zielfunktion

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (p_{\text{SO}_2, \text{beob.}} - p_{\text{SO}_2, \text{ber.}})^2 \quad (1 - 33)$$

minimal wird. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Regressionsanalyse wiedergegeben. Die so erhaltenen Parameterwerte genügen den linearen Funktionen

$$\ln H = -A/T + B \quad (1 - 34)$$

bzw.

$$\ln K = C/T - D \quad (1 - 35)$$

Sie werden erneut einer nichtlinearen Regression unterworfen, mit den Modellgleichungen

$$H = e^B \cdot e^{-A/T} \quad (1 - 36)$$

bzw.

$$K = e^{-D} \cdot e^{C/T} \quad (1 - 37)$$

Analog wird für alle untersuchten Phosphorsäureester verfahren, die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die daraus, nach den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik, ermittelten Lösungsenthalpien sind gleichfalls in Tab. 7 aufgeführt.

| t<br>°C | Werte der<br>Parameter | Vertrauensbereich (97,5%) |                 |
|---------|------------------------|---------------------------|-----------------|
|         |                        | untere<br>Grenze          | obere<br>Grenze |
| 40      | H                      | 4274                      | 4203            |
|         | K                      | 10,72                     | 10,56           |
|         |                        |                           | 4347            |
|         |                        |                           | 10,89           |

| t<br>°C | Werte der<br>Parameter |       | Vertrauensbereich (97,5%) |       |
|---------|------------------------|-------|---------------------------|-------|
|         |                        |       | untere<br>Grenze          | obere |
| 60      | H                      | 7879  | 7797                      | 7980  |
|         | K                      | 8,60  | 8,46                      | 8,76  |
| 80      | H                      | 13471 | 13358                     | 13583 |
|         | K                      | 7,15  | 7,04                      | 7,25  |
| 100     | H                      | 21664 | 21539                     | 21790 |
|         | K                      | 5,89  | 5,71                      | 6,04  |
| 120     | H                      | 33077 | 32946                     | 33190 |
|         | K                      | 5,13  | 4,94                      | 5,24  |

Tab. 6 Ergebnisse der Regression für das System TBP/SO<sub>2</sub>  
Für die Gleichung (1 - 36), die die Temperaturabhängigkeit der Henryschen Konstante beschreibt, ergibt sich A für das System TBP/SO<sub>2</sub> zu 3127 mit dem Vertrauensbereich ( 97,5 ) +37 und - 20. B ergibt sich zu 18,4 mit dem Vertrauensbereich ( 97,5 ) + 0,1 und - 0,1 . Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K erhält man nach Gleichung ( 1 - 37 ) C zu 1184 mit dem Vertrauensbereich ( 97,5 ) + 12 und - 13 , sowie D zu 1,4 mit + 0,04 bzw. - 0,07. Dieses Modell beschreibt die experimentellen Phasengleichgewichtsdaten mit einer durchschnittlichen Abweichung von + 6,8% bei Temperaturen kleiner 40°C und einem SO<sub>2</sub> - Partialdruck größer 0,6 bar. Für Temperaturen kleiner 40°C und einem SO<sub>2</sub> - Partialdruck kleiner 0,25 bar beträgt die durchschnittliche Abweichung - 4,2 % . Im Druckbereich 0,25 bis 0,6 bar bestehen zwischen den experimentellen und den berechneten Werten keine signifikanten Unterschiede, ebenso über den gesamten Druckbereich bei Temperaturen größer 40°C. Diese Abweichungen können mit der Annahme, daß die Phosphor-

säureester bei mäßiger Temperatur dimerisieren [54] , als auch damit, daß neben dem Phosphorylsauerstoffatom die Ester-sauerstoffatome bei höherem  $\text{SO}_2$  - Partialdruck Additionsverbindungen mit dem  $\text{SO}_2$  bilden, erklärt werden [59] .

|                      | A    | B    | C    | D   | $-\Delta H_L$<br>kJ/mol |
|----------------------|------|------|------|-----|-------------------------|
| Triethyl - phosphat  | 2451 | 16,8 | 3947 | 9,3 | 20,4                    |
| Tri - iso - propyl - | 2200 | 16,0 | 2333 | 4,2 | 18,3                    |
| Tri - n - butyl -    | 3127 | 18,4 | 1184 | 1,4 | 26,0                    |
| Tri - iso - butyl -  | 1396 | 14,1 | 3751 | 8,0 | 11,6                    |
| Bis-(2-ethylhexyl)-  | 3978 | 20,9 | 617  | 1,9 | 33,1                    |
| Tris-(2-ethylhexyl)- | 3994 | 20,9 | 1456 | 1,2 | 33,2                    |
| Trikresyl -          | 1714 | 13,8 | 3688 | 7,5 | 14,3                    |

Tab. 7 Ergebnisse der Regression für das System Phosphorsäureester /  $\text{SO}_2$  und daraus berechnete Lösungsenthalpien



Komplexen zu bestätigen und damit die Anwendung von Gleichung ( 1 - 19 ) zu rechtfertigen, wird eine Reihe von Proben von Phosphorsäureester,  $\text{SO}_2$  und Phosphorsäureester mit  $\text{SO}_2$  in verschiedenen Konzentrationen nach Methode 8 des Kap.

1.5 IR - spektroskopisch untersucht. Stellvertretend wird nachfolgend das System TBP/ $\text{SO}_2$  diskutiert.

Die Konzentration des TBP beträgt bei den Untersuchungen ca. 10 Vol - % in Tetrachlorkohlenstoff. Die Doppelbande ( C ) in Abb. 28 bei  $1340 \text{ cm}^{-1}$  gehört zu der asymmetrischen Valenzschwingung des  $\text{SO}_2$ . Ohne TBP wird eine nahebei liegende Bande ( B ) bei  $1345 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, während bei Anwesenheit von TBP der zweite Peak bei  $1335 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wird. Mit steigender  $\text{SO}_2$  - Konzentration nimmt der Peak bei  $1345 \text{ cm}^{-1}$  stärker zu als der bei  $1335 \text{ cm}^{-1}$  , was nach dem angenommenen Modell zu erwarten ist, da das relative Verhältnis von komplexgebundenem  $\text{SO}_2$  zu freiem  $\text{SO}_2$  mit steigender  $\text{SO}_2$  - Kon-

zentration abnimmt. Der Bereich zwischen  $1200$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  ist der der  $\text{P} = \text{O}$  Valenzschwingung. Dies ist normalerweise eine Doppelbande mit Maxima bei  $1268$  und  $1285\text{ cm}^{-1}$ . Es wird angenommen [ 53,54 ] , daß dies zu zwei Rotationsisomeren des monomeren TBP gehört und eine weitere schwache Bande des dimeren TBP beinhaltet. Nach  $\text{SO}_2$  - Zugabe nimmt die Bande bei  $1285\text{ cm}^{-1}$  an Intensität ab und eine neue Bande erscheint bei  $1246\text{ cm}^{-1}$ , die an Intensität zunimmt. Die Lage der Bande bei  $1268\text{ cm}^{-1}$  erscheint kaum beeinflusst. Es wäre möglich, daß dies das Ergebnis der Verschiebung der Banden bei  $1285$  und  $1268\text{ cm}^{-1}$  um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  ist. Die Bande bei  $1285\text{ cm}^{-1}$  scheint sich nach  $1265\text{ cm}^{-1}$  zu verschieben und so die ursprüngliche Bande bei  $1268\text{ cm}^{-1}$  zu ersetzen, die sich nach  $1246\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Diese Verschiebung wäre vergleichbar mit der von Alcock [ 55 ] und Miles [ 56 ] gefundenen Veränderung der Bandenlage um  $16\text{ cm}^{-1}$  für das System TBP /  $\text{H}_2\text{S}$ . Die symmetrische Valenzschwingung von freiem  $\text{SO}_2$  wird bei  $1148\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Lage dieser Bande scheint durch die Anwesenheit von TBP nicht beeinflusst, allerdings ändert sich deren Intensität. Falls sich jedoch die ursprüngliche Bande um  $80\text{ cm}^{-1}$  in eine der beiden Richtungen verschoben hat, wird sie von der  $\text{P} = \text{O}$  Valenzschwingung bei  $1236\text{ cm}^{-1}$  oder der  $\text{P} - \text{O} - \text{C}$  Valenzschwingung zwischen  $970$  und  $1070\text{ cm}^{-1}$  verborgen. Die  $\text{P} - \text{O} - \text{C}$  Bande zeigt in Abb. 29, A,C ein abnormes Verhalten. Obwohl die Banden zwischen  $2800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  zeigen, daß die TBP - Konzentration für diese beiden Spektren gut angepaßt ist, tritt eine deutliche Änderung in der Intensität ( und eine schwache Änderung in der Lage  $1030 - 1035\text{ cm}^{-1}$  ) für das vorherrschende Maximum in diesem Bereich auf. Erschwert wird die Interpretation in diesem Bereich durch die Absorptionsbanden des Tetrachlorkohlensstoffes zwischen  $960$  und  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Es kann aber davon ausgegangen werden, daß zumindest ein geringer Wechsel in der  $\text{P} - \text{O} - \text{C}$  Valenzschwingung durch anwesendes  $\text{SO}_2$  auftritt. Unter der Annahme, daß das  $\text{SO}_2$  über das S - Atom an ein

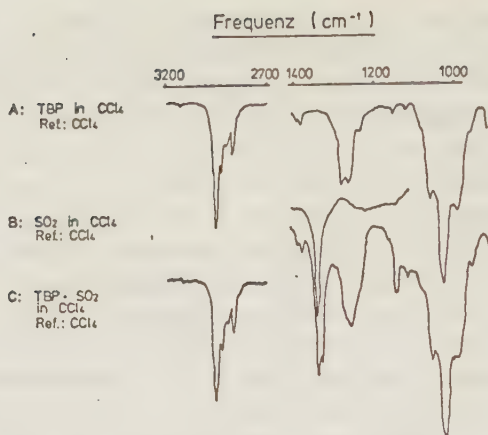


Abb. 29: IR - Spektren Tri-n-butylphosphat (TBP/SO<sub>2</sub>)

Sauerstoffatom des Phosphorsäureesters gebunden ist, ist zu erwarten, daß die asymmetrische Valenzschwingung eine größere Verschiebung erleidet als die symmetrische, dies scheint hier der Fall zu sein. Somit liegt der Gedanke nahe, daß neben einer Wechselwirkung zwischen dem Phosphorylsauerstoffatom des TBP und dem S - Atom des SO<sub>2</sub>, eine Beeinflussung der Estersauerstoffgruppierung vorliegt.

Die Annahme des Vorhandenseins von Phosphorsäureester - SO<sub>2</sub> - Komplexen, über die Phosphorylsauerstoff - aber auch über die Estersauerstoffgruppierung im TBP wird zudem dadurch erhärtet, daß sich die experimentellen Ergebnisse durch ein Rechenprogramm [57,58] , bei dem diese Komplexbildungsarten gewichtet zu Grunde gelegt werden und die Gibbsche Freie Energie minimiert wird, beschreiben lassen ( Abb. 30 ).

Die Lösefähigkeit für CO<sub>2</sub> ist in den Phosphorsäureestern sehr gering, sie beträgt z.B. in TBP bei 40°C 0,055 g pro 100 g

Lösungsmittel. Die Lösefähigkeit für  $\text{SO}_2$  wird durch gleichzeitig anwesendes  $\text{CO}_2$  kaum beeinflusst ( s. Abb. 31 ).

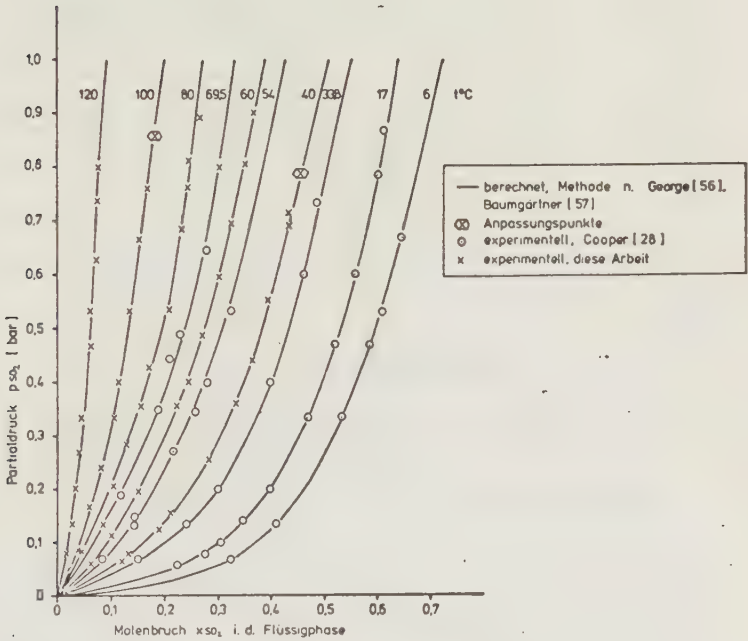


Abb.30: Absorptionsisothermen von  $\text{SO}_2$   
in Tri-n-butylphosphat

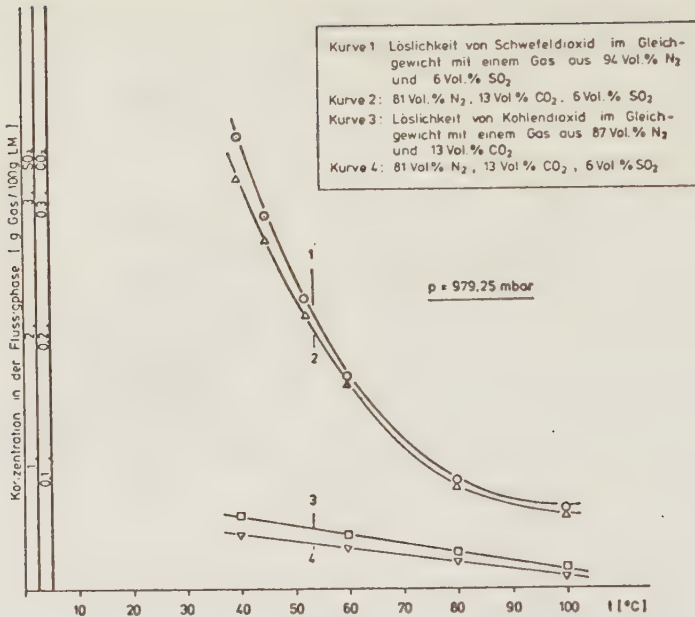


Abb.31: Löslichkeit in Tri-n-butylphosphat

#### 1.6.2.5.2 Phthalsäureester

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phthalsäureester lösen  $SO_2$  unter Atmosphärendruck sehr gut. Die in Abb. 32 wiedergegebenen Löslichkeitsisobaren werden nach der Gas-sättigungsmethode erhalten. Obwohl sich IR - spektroskopisch nach der Absorption von  $SO_2$  nur eine geringe Veränderung in der  $- (C=O) - O -$  stretch - Schwingung der Phthalsäure-ester bei  $1285$  bzw.  $1120 \text{ cm}^{-1}$  feststellen läßt, lassen sich die experimentellen Ergebnisse ( s. Tab. 9 ) mit dem Kap. 1.6.2.5.1 anhand des Tri - n - butylphosphates erläuterten

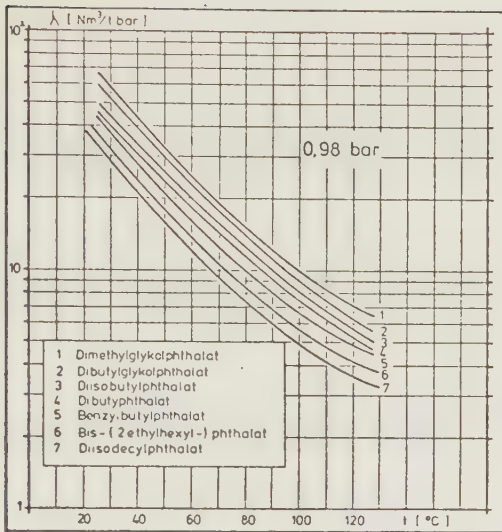


Abb.32: Löslichkeitsisobaren für Schwefeldioxid in Phthalsäureestern

Modells beschreiben. Die durchschnittliche Abweichung der berechneten Partialdrücke von den experimentell bestimmten Werten beträgt 7,9%. Für, z.B. Dimethylglykolphthalat ( $N_1 = 0,354$ ) ergeben sich nach einer nichtlinearen Regression die Henrysche Konstante  $H$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  zu :

| $t$ °C | $H$   |      | $K$ |     |
|--------|-------|------|-----|-----|
| 44,6   | 4670  | 190  | 4,5 | 0,3 |
| 61,5   | 5140  | 400  | 2,0 | 0,1 |
| 80,5   | 8500  | 180  | 1,3 | 0,1 |
| 100,6  | 15000 | 1100 | 0,9 | 0,1 |

Tab. 8 Ergebnisse der Regression nach Gleichung ( 1 - 19 )  
für das System Dimethylglykolphthalat /  $SO_2$

Tab. 9 Experimentell ermittelte Werte des Partialdruckes von SO<sub>2</sub> über Dimethylglykolphthalat

| Temp.<br>°C | P <sub>SO<sub>2</sub></sub><br>mbar | c <sub>SO<sub>2</sub></sub><br>g/100gLM | N <sub>2</sub><br>mol/100gLM | Temp.<br>°C | P <sub>SO<sub>2</sub></sub><br>mbar | c <sub>SO<sub>2</sub></sub><br>g/100gLM | N <sub>2</sub><br>mol/100gLM |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|
| 44,6        | 386                                 | 7,39                                    | 0,1153                       | 61,5        | 519                                 | 5,66                                    | 0,0884                       |
|             | 408                                 | 7,80                                    | 0,1218                       |             | 504                                 | 7,55                                    | 0,1179                       |
|             | 250                                 | 5,31                                    | 0,0828                       |             | 645                                 | 7,53                                    | 0,1175                       |
|             | 407                                 | 8,25                                    | 0,1287                       |             | 542                                 | 7,03                                    | 0,1098                       |
|             | 409                                 | 8,32                                    | 0,1296                       |             | 565                                 | 7,65                                    | 0,1194                       |
|             | 483                                 | 10,24                                   | 0,1598                       |             | 535                                 | 7,56                                    | 0,1180                       |
|             | 503                                 | 10,69                                   | 0,1669                       |             | 729                                 | 9,13                                    | 0,1425                       |
|             | 535                                 | 11,05                                   | 0,1725                       |             | 476                                 | 7,57                                    | 0,1181                       |
|             | 594                                 | 12,30                                   | 0,1920                       |             | 559                                 | 6,10                                    | 0,0951                       |
|             | 452                                 | 9,61                                    | 0,1501                       |             | 627                                 | 6,33                                    | 0,0988                       |
|             | 361                                 | 6,90                                    | 0,1077                       |             | 564                                 | 6,45                                    | 0,1006                       |
|             | 388                                 | 7,36                                    | 0,1148                       |             | 536                                 | 7,19                                    | 0,1122                       |
|             | 405                                 | 8,04                                    | 0,1256                       |             | 442                                 | 7,21                                    | 0,1126                       |
|             | 309                                 | 7,92                                    | 0,1236                       |             | 458                                 | 11,56                                   | 0,1804                       |
|             | 264                                 | 6,45                                    | 0,1006                       |             | 417                                 | 4,73                                    | 0,0738                       |
|             | 294                                 | 6,56                                    | 0,1024                       |             | 403                                 | 4,50                                    | 0,0701                       |
|             | 304                                 | 6,69                                    | 0,1045                       |             | 364                                 | 4,20                                    | 0,0656                       |
|             | 287                                 | 6,14                                    | 0,0954                       |             | 298                                 | 2,82                                    | 0,0440                       |
|             | 247                                 | 5,60                                    | 0,0874                       |             | 281                                 | 2,63                                    | 0,0420                       |
|             | 173                                 | 3,66                                    | 0,0572                       |             | 285                                 | 2,69                                    | 0,0420                       |
|             | 141                                 | 3,51                                    | 0,0547                       |             | 265                                 | 2,75                                    | 0,0429                       |

| Temp.<br>°C | PSO <sub>2</sub><br>mbar | CSO <sub>2</sub><br>g/100gLM | N <sub>2</sub><br>mol/100gLM | Temp.<br>°C | PSO <sub>2</sub><br>mbar | CSO <sub>2</sub><br>g/100gLM | N <sub>2</sub><br>mol/100gLM |
|-------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 80,5        | 665                      | 3,85                         | 0,0601                       | 100,6       | 985                      | 2,93                         | 0,0457                       |
|             | 527                      | 2,80                         | 0,0437                       |             | 985                      | 2,76                         | 0,0431                       |
|             | 504                      | 4,35                         | 0,0678                       |             | 209                      | 0,92                         | 0,0144                       |
|             | 346                      | 2,17                         | 0,0339                       |             | 375                      | 1,43                         | 0,0223                       |
|             | 427                      | 3,86                         | 0,0603                       |             | 530                      | 1,99                         | 0,0311                       |
|             | 443                      | 3,77                         | 0,0588                       |             | 186                      | 0,30                         | 0,0046                       |
|             | 664                      | 4,29                         | 0,0670                       |             | 379                      | 0,85                         | 0,0132                       |
|             | 619                      | 4,60                         | 0,0717                       |             | 374                      | 0,74                         | 0,0115                       |
|             | 348                      | 4,52                         | 0,0705                       |             | 399                      | 0,58                         | 0,0090                       |
|             | 596                      | 4,53                         | 0,0707                       |             | 455                      | 0,78                         | 0,0122                       |
|             | 378                      | 2,24                         | 0,0350                       |             | 621                      | 2,94                         | 0,0459                       |
|             | 609                      | 2,58                         | 0,0403                       |             | 132                      | 1,06                         | 0,0165                       |
|             | 572                      | 2,99                         | 0,0466                       |             | 304                      | 0,55                         | 0,0085                       |
|             | 497                      | 2,81                         | 0,0439                       |             | 293                      | 0,48                         | 0,0075                       |
|             | 464                      | 2,60                         | 0,0416                       |             | 201                      | 0,85                         | 0,0133                       |
|             | 599                      | 3,00                         | 0,0468                       |             | 172                      | 0,26                         | 0,0040                       |
|             | 397                      | 1,54                         | 0,0240                       |             | 181                      | 1,11                         | 0,0174                       |
|             | 368                      | 1,60                         | 0,0249                       |             | 99                       | 2,05                         | 0,0309                       |
|             | 427                      | 1,74                         | 0,0271                       |             | 116                      | 1,91                         | 0,0298                       |
|             | 386                      | 1,52                         | 0,0237                       |             | 93                       | 2,05                         | 0,0320                       |
|             | 425                      | 1,79                         | 0,0279                       |             | 155                      | 1,95                         | 0,0305                       |
|             | 357                      | 1,39                         | 0,0217                       |             | 116                      | 1,98                         | 0,0310                       |
|             | 260                      | 0,58                         | 0,0090                       |             | 302                      | 0,76                         | 0,0118                       |
|             | 268                      | 0,44                         | 0,0068                       |             | 321                      | 0,74                         | 0,0116                       |
|             | 255                      | 0,45                         | 0,0070                       |             |                          |                              |                              |
|             | 250                      | 0,46                         | 0,0071                       |             |                          |                              |                              |
|             | 985                      | 10,89                        | 0,1700                       |             |                          |                              |                              |

Dafür erhält man für die Gleichungen ( 1 - 36 ) und ( 1 - 37 ) bei einem Vertrauensbereich von 97,5% die Werte

$$A = 2420,7 \quad (+ 48, \quad -45); \quad B = 16,0 \quad (+ 0,3, \quad -0,4)$$

$$C = 3902,2 \quad (+ 30, \quad -31); \quad D = 10,8 \quad (+ 0,3, \quad -0,3)$$

Für die untersuchten Phthalsäureester sind die nach zweimaliger nichtlinearer Regression erhaltenen Ergebnisse für die Parameter A,B,C und D in der Tab. 10 wiedergegeben. Ferner sind dort die daraus ermittelten Lösungsenthalpien aufgeführt.

|                        | A    | B    | C    | D    | $-\Delta H_L$<br>kJ / mol |
|------------------------|------|------|------|------|---------------------------|
| Benzylbutylphthalat    | 900  | 11,9 | 3636 | 9,6  | 7,5                       |
| Dibutylphthalat        | 2300 | 15,6 | 4946 | 14,7 | 19,1                      |
| Diisobutylphthalat     | 1760 | 14,6 | 2817 | 7,4  | 14,6                      |
| Diisodecylphthalat     | 2240 | 15,5 | 1580 | 4,5  | 18,6                      |
| Dibutylglykolphthalat  | 2580 | 16,0 | 1499 | 4,2  | 21,5                      |
| Dimethylglykolphthalat | 2420 | 16,1 | 3902 | 10,8 | 20,1                      |

Tab. 10 Ergebnisse der Regression für das System Phthalsäureester / SO<sub>2</sub> und daraus berechnete Lösungsenthalpien

Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> ist in den Phthalsäureestern sehr gering, so lösen sich bei Atmosphärendruck und 30°C und einem CO<sub>2</sub> - Partialdruck von 127,9 mbar, z.B. in Benzylbutylphthalat lediglich 0,13 g / 100 g LM. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von SO<sub>2</sub> mit einem Partialdruck von 71,8 mbar wird die Lösekapazität noch geringer. Sie beträgt hierfür 8,05 .

$10^{-3}$  g  $\text{CO}_2$  / 100 g LM. Eine Beeinflussung der Lösekapazität für  $\text{SO}_2$  kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  für die obigen Partialdrücke experimentell nicht festgestellt werden.

#### 1.6.2.5.3 Die Systeme $\text{SO}_2$ / hochsiedender Ester

Im Abb. 33 ist die Lösefähigkeit bei Atmosphärendruck für  $\text{SO}_2$  in Estern mit niedrigem Dampfdruck, in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Von den untersuchten Substanzen hat der Oxalsäuredibutylester die größte Lösekapazität.

$\text{CO}_2$  löst sich im Oxalsäuredibutylester bei Atmosphärendruck ( 980 mbar ) und  $30^\circ\text{C}$  unter einem Partialdruck  $p_{\text{CO}_2} = 127,9$  mbar zu 0,36 g / 100 g LM. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  mit einem Partialdruck von  $p_{\text{SO}_2} = 71,8$  mbar ist die gelöste Menge  $\text{CO}_2$  kleiner 0,1 g / 100 g LM.

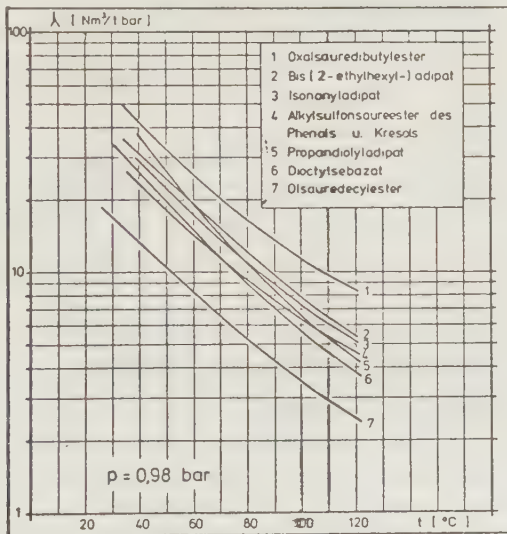


Abb.33: Löslichkeitsisobaren für Schwefeldioxid in hochsiedenden Estern

### 1.6.2.6 Die Systeme $\text{SO}_2$ / Sulfone

Sulfolan ( Tetramethylensulfon, TMS ) zeigt für  $\text{SO}_2$  eine nur mäßige Lösefähigkeit. Durch Zumischen von 1,3 - Propan - sulton kann die Lösekapazität jedoch verbessert werden.

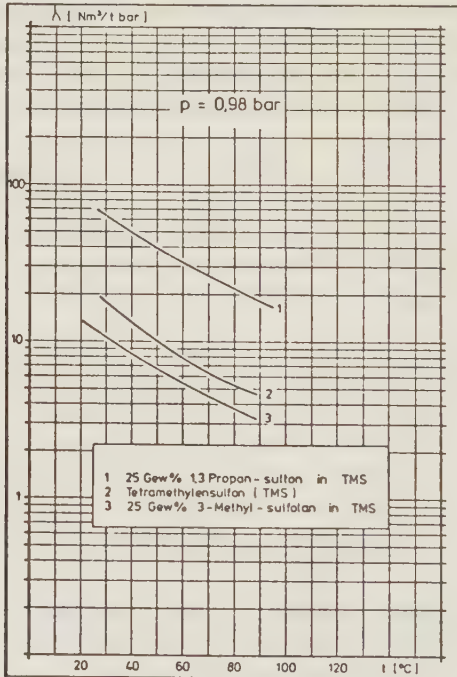


Abb.34: Löslichkeitsisobaren Schwefel-  
dioxid in Sulfonen

### 1.6.2.7 Die Systeme $\text{SO}_2$ / organische Stickstoffverbindungen

#### 1.6.2.7.1 Aromatische Stickstoffverbindungen

Als geeignete Lösungsmittel für  $\text{SO}_2$  werden in der Literatur [ 2,69,70,71,72 ] vornehmlich angegeben:

Anilin,

Toluidin,

Xylidin,

Anisidin,

N - Mono - und N-Dialkylderivate obiger Flüssigkeiten, wie Mono- und Dimethylanilin, Mono- und Diäthylanilin, sowie Heterocyclische Basen wie Pyridin, Chinolin und deren Derivate.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten aromatischen Amine zeigen durchweg eine hohe Lösefähigkeit für  $\text{SO}_2$ . So lösen sich bei Atmosphärendruck (  $980 \pm 5$  mbar ) und einer  $\text{SO}_2$  - Konzentration im Gas von 0,7 Vol - %, die nach der Dampfdruckmethode bestimmten und nachfolgend wiedergegebenen Gas-mengen:

|                      | t °C | c [kg $\text{SO}_2$ / m <sup>3</sup> LM ] |
|----------------------|------|-------------------------------------------|
| Anilin               | 25   | 97                                        |
| N,N - Dimethylanilin | 20   | 46                                        |
| Rohxylidin           | 30   | 120                                       |
| Xylidin / Wasser 1:2 | 20   | 110                                       |
| Xylidin / Wasser 2:1 | 20   | 164                                       |

In Abb. 35 ist der sehr unterschiedliche Verlauf der Gleichgewichtslinien erkennbar. Es deutet sich hier der Unterschied an, zwischen physikalischer Absorption, für die innerhalb weiter Grenzen das Henrysche Gesetz gilt und chemischer Absorption, bei der durch die stöchiometrische Bedingung für den chemisch aktiven Zusatz eine maximale Beladung vorgegeben ist. So bildet  $\text{SO}_2$  mit Xylidin ein Xylidinsulfit. Die

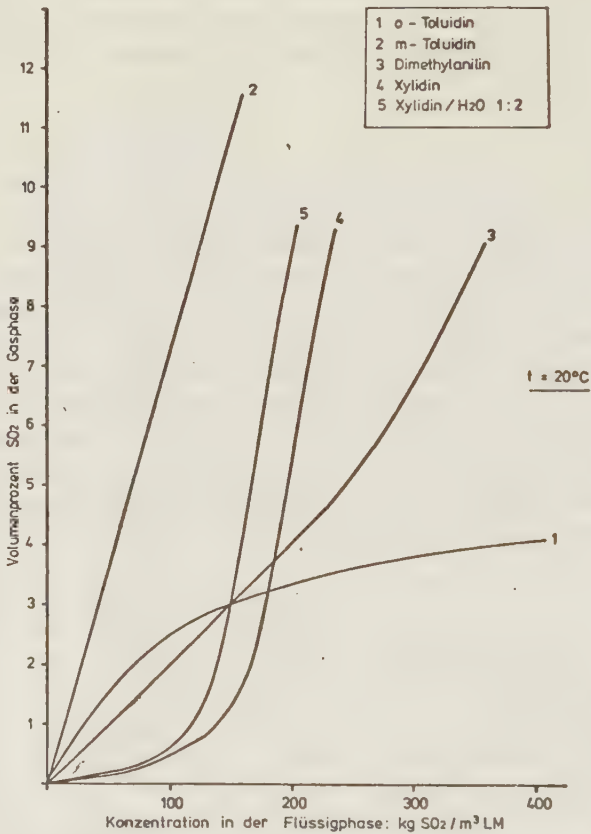


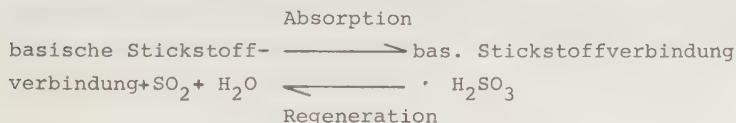
Abb.35: Löslichkeitsisothermen für Schwefeldioxid in aromatischen Stickstoffverbindungen

maximale Beladung ist damit durch den Xylidinzusatz zum Wasser beeinflusst. Der Vorteil der chemischen Wäsche liegt darin, daß auch schon bei geringen  $\text{SO}_2$  - Konzentrationen im Abgas eine gute Beladung des Lösungsmittels erreicht werden kann.

Bei Dimethylanilin wirkt sich ein hoher  $\text{SO}_2$  - Gehalt im Gas günstig aus, da hier die Beladung proportional zum Partialdruck zunimmt ( Abb. 35 ). An einen wirtschaftlichen Einsatz von Dimethylanilin kann gedacht werden, wenn sehr schwefelreiche Brennstoffe, z.B. Braunkohle, verfeuert werden. Um eine bessere Endreinheit des Abgases zu erhalten, müßte allerdings das  $\text{SO}_2$  - arme Rauchgas in einer nachgeschalteten zweiten Stufe durch ein weiteres Lösungsmittel ausgewaschen werden.

Die Gaswäsche mit Toluidin und Xylidin bzw. einem Gemisch aus beiden Stoffen ist als "Sulfidinverfahren" bekannt geworden [ 73 ] . Auf Grund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erscheinen diese Verbindungen aus verfahrenstechnischer Sicht für kontinuierlich arbeitende Waschroße mit Lösungsmittelregeneration nicht einsetzbar. Bei mehrmaliger Wiederholung des Absorptions- und Desorptionsprozesses treten Schwierigkeiten auf, weil die Absorptionsflüssigkeit durch Bildung von schwerlöslichen Sulfaten langsam eindickt, worunter ihre Pumpfähigkeit leidet. Ferner führt das auskristallisierende Xylidinsulfat zu starkem Schäumen. Dies könnte nach G. Roesner [ 74 ] durch Zugabe von Soda während des Absorptionsprozesses vermieden werden, da sich Soda mit den Sulfaten zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und freier Base umsetzt. Die sich im Verlauf des Verfahrens stark mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anreichernde wäßrige Phase müßte dann allerdings aus dem Prozeß ausgeschleust und weiter behandelt werden.

Im einem U. S. - Patent [ 75 ] werden eine Anzahl Chinolin-derivate angegeben, um Schwefeldioxid aus Rauchgasen nach folgendem Reaktionsschema auszuwaschen:



Im Rahmen dieser Arbeit wird in einem Laborversuch 2,3,4 - Trimethyl - 8 - N - propylchinolin mit Wasser versetzt und in einem Absorber das  $\text{SO}_2$  bei  $45^\circ\text{C}$  aus einem synthetischen Rauchgas im Gegenstrom ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt ( bas. Stickstoffverbindung  $\cdot \text{H}_2\text{SO}_3$  ) geht glatt in die wäßrige Phase. Große Schwierigkeiten macht es dagegen die nicht umgesetzte, ölige Stickstoffbase von der wäßrigen Lösung abzutrennen. Ferner gelingt es nicht das Salz bei der Patent angegebenen Regenerationstemperatur von  $105^\circ\text{C}$  vollständig in gasförmiges Schwefeldioxid und in die freie Stickstoffverbindung zu zerlegen.

#### 1.6.2.7.2 Aliphatische Stickstoffverbindungen

Als Absorptionsflüssigkeiten werden auch aliphatische Amine als solche oder im Mischung mit aromatischen und heterocyclischen Aminen vorgeschlagen. So werden in einem Patent der Girdler Corporation in Louisville, Kentucky / USA eine Reihe von Substanzen aufgeführt, wie Abkömmlinge des Pentamethylenamins, Cyclohexylamin, Cyclopentylamin u.ä. [ 76 ] . Als Mischungsbestandteile werden genannt: Benzylamin, Piperidinderivate, Pyrrolinethan und Tetrahydroorthotoluidin. Zur vorliegenden Arbeit werden die folgenden Ammoniaksubstitutionsprodukte von Alkoholen untersucht:

Diethanolamin,

Triethanolamin.

Diethylamin - ethanol,

Ethanol - propanolamin,

Bis-(2)-hydroxyethyl-methyl- bzw. -butylamin, sowie das mit Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln völlig mischbare Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Nach Angaben in der Literatur [ 2 ] haben Ethanolamine und verwandte Stoffe die Eigenschaft, mit  $\text{SO}_2$  bei niedriger Temperatur eine lockere chemische Bindung einzugehen, die bei höherer Temperatur vollständig zerfällt.

|                     | t°C | Flüssigphase<br>g SO <sub>2</sub> /100g LM | Gasphase<br>Vol - % SO <sub>2</sub> |
|---------------------|-----|--------------------------------------------|-------------------------------------|
| Diäthanolamin       | 30  | 23,8                                       | 17                                  |
|                     | 100 | 18,4                                       | 0,1                                 |
| Triethanolamin      | 30  | 27,4                                       | 17                                  |
|                     | 100 | 20,2                                       | 0,1                                 |
| Diethylamin-        | 30  | 53,8                                       | 17                                  |
| ethanol             | 100 | 27,0                                       | 0,1                                 |
| Ethanol-propanol-   | 30  | 26,5                                       | 17                                  |
| amin                | 100 | 18,2                                       | 0,1                                 |
| Bis-(2)-hydroxy-    | 30  | 54,5                                       | 17                                  |
| ethyl-methylamin    | 100 | 17,1                                       | 0,1                                 |
| Bis-(2)-hydroxy-    | 30  | 31,1                                       | 17                                  |
| ethylbutylamin      | 100 | 20,0                                       | 0,1                                 |
| Hexamethylphosphor- | 30  | 11,8                                       | 1,5                                 |
| säuretriamid        | 100 | 2,6                                        | 1,5                                 |

Tab. 11 SO<sub>2</sub> - Sättigungsbeladung bei 30°C und Gleichgewichtsbeladung bei 100°C in aliphatischen Stickstoffverbindungen bei verschiedenem SO<sub>2</sub> - Partialdruck

Die experimentellen Ergebnisse ( s. Tab. 11 ) zeigen daß die Bindung des SO<sub>2</sub> mit den untersuchten Aminen relativ fest ist und zur Zersetzung Temperaturen >100°C nötig sind. Diese hohe Zersetzungstemperatur macht die Amine für eine Rauchgaswäsche bei Temperaturen zwischen 80 - 130°C interessant. Jedoch werden die aliphatischen Amine bei Anwesenheit von SO<sub>2</sub> und Wasserdampf in diesem Temperaturbereich instabil, so daß sie zur Absorption von SO<sub>2</sub> aus heißen Rauchgasen und sich daran anschließender Lösungsmittelregeneration nicht brauchbar sind. Bezüglich der chemischen Beständigkeit zeigt Hexamethylphosphorsäuretriamid noch das günstigste Verhalten. Jedoch gilt für alle untersuchten Verbindungen, daß sie während der Absorptions- Desorptionszyklen immer zähflüssiger werden. Praktisch können sie gegebenenfalls als Bestandteil von Lö-

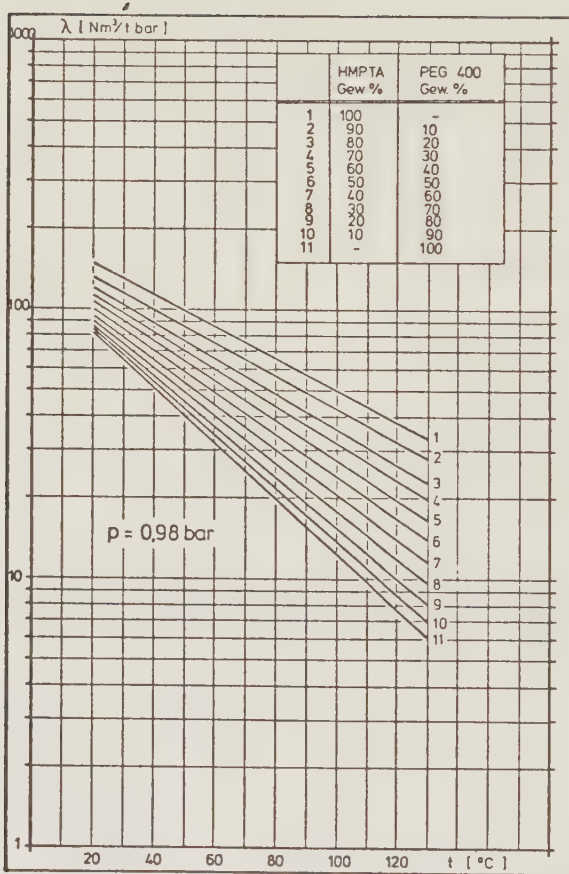


Abb.36: Löslichkeitsisobaren Schwefeldioxid  
in Hexamethylphosphorsäuretriämid / PEG 400  
Gemischen

sungsmittelgemischen eingesetzt werden, die allerdings geringere Lösekapazitäten für  $\text{SO}_2$  aufweisen als die reinen Verbindungen. Für Hexamethylphosphorsäuretriamid / PEG 400 - Gemische ist dies in Abb. 36 wiedergegeben. Moneethanolamin/ Wasser - Gemische zeigen bei  $35^\circ\text{C}$  und einem  $\text{SO}_2$  - Partialdruck von 1 bar die folgenden Absorptionsfähigkeiten:

|                              |      |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| Gew. - % Monoethanolamin     | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
| $c[\text{gSO}_2 / \text{l}]$ | 19,1 | 49,5 | 69,0 | 84,2 | 97,8 |

#### 1.6.2.8 Die Systeme $\text{SO}_2$ / PEG 400 - Lösungsmittelgemische

Eine Reihe von Stoffen, der in Kap. 1.6 behandelten Verbindungsklassen können nicht direkt als Absorptionsmedien eingesetzt werden, da ihr Stockpunkt bzw. ihre Viskosität im interessierenden Temperaturbereich zwischen  $80 - 130^\circ\text{C}$  zu hoch liegt ( s. Tab. 12 ). Zur Untersuchung kommen 20 Gew. - % -ige Lösungen in Polyethylenglykol 400. Aus dem p-x- Diagramm der Abb.37 ist die löslichkeitssteigernde Wirkung der Stoffe Tricyclodecandicarbonsäure, Pyrogallol, Mercaptobenzothiazol,  $\epsilon$  - Caprolactam, Polyvinylpyrrolidon K 30, Tricyclodecandiol, N,N - Diphenylguanidin und 1 - Cyanduanidin zu entnehmen. Dabei gehen jedoch die Stoffe N,N - Diphenylguanidin und 1 - Cyanguanidin chemische Reaktionen ein, die zu thermisch als auch durch Begasen mit  $\text{H}_2\text{S}$  nicht mehr regenerierbaren Verbindungen führen ( vergl. Kap. 2.4.1 ).

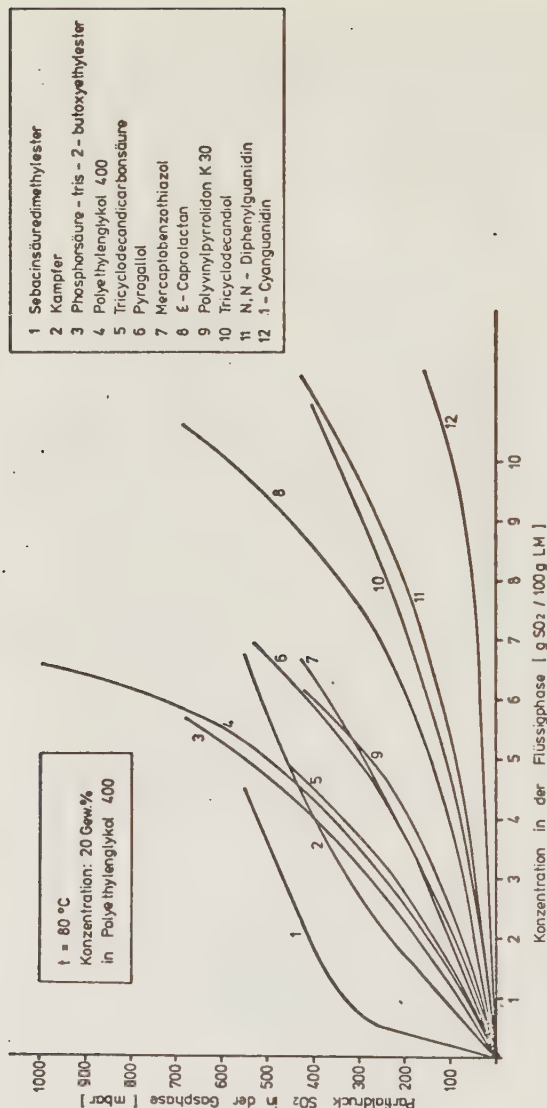


Abb.37: Löslichkeitsisothermen für Schwefeldioxid  
in Polyethylenglykol 400 Lösungsmittelgemischen

Tab. 12 Lösemittebestandteile

| Bezeichnung                                   | Chemische Formel                                                                                                               | Molekulargewicht | Stockpunkt<br>P ( °C ) |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------|
| Phosphorsäure-<br>tris-2-butoxyethyl<br>ester | $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2)_3\text{P}(\text{O})$                                                      | 398,48           | 70                     |
| Sebacinsäure-<br>dimethylester                | $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$                                                                           | 230,31           | 27                     |
| Tricyclodecan-<br>dicarbonsäure               |                                              | 224,25           | -                      |
| Tricyclodecan-<br>diol                        | —                                                                                                                              | 196,23           | -                      |
| Pyrogallol                                    | —                                                                                                                              | 126,11           | 128,5                  |
| Campher                                       |                                             | 152,24           | 176,24                 |
| Polyvinylpyrrolidon K30                       | —                                                                                                                              | 40 000           | 225                    |
| Mercaptobenzo-<br>thiazol                     |                                               | 167,25           | 176                    |
| ε - Caprolactam                               | $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} -$ | 113,16           | 69,2                   |
| N,N-Diphenyl-<br>guanidin                     | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} \cdot \text{C}(\cdot \cdot \text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$            | 211,27           | 151,5                  |
| 1-Cyanguanidin                                | $\text{NCN} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$                                                                                         | 84,08            | 210                    |

### 1.6.3 Diskussion der Ergebnisse aus Absorptionsversuchen

Die untersuchten Verbindungsklassen enthalten, für den interessierenden Temperaturbereich zwischen 80 - 130°C, teilweise Substanzen mit sehr guten Lösefähigkeiten für SO<sub>2</sub>. In Abb. 38 sind die technischen Löslichkeitskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur für diese Substanzen aufgeführt. Ungeeignet erscheinen die Kohlenwasserstoffe mit SO<sub>2</sub>-Löslichkeiten, die noch geringer sind als die der Absorption in Wasser. Die untersuchten Ketone zeigen zwar gute Lösefähigkeiten für SO<sub>2</sub>, haben aber relativ hohe Dampfdrücke ( s. Tab. 4 u. Abb.3 ), so siedet z.B.  $\gamma$ -Butyrolacton bereits bei 206°C.

Aus der Gruppe der Alkohole erscheinen die Polyethylenglykole besonders geeignet. Dabei steigt die Lösefähigkeit für SO<sub>2</sub> mit steigendem Molekulargewicht an, allerdings nimmt auch die Viskosität zu. Als optimal kann Polyethylenglykol 400 betrachtet werden.

Die untersuchten Ether Tri- und Tetraethylglykoldimethylether zeigen gute Lösefähigkeiten, bei kleinen Dampfdruck und Viskositätswerten.

Als geeignete Ester erweisen sich Tri-n-butylphosphat, Dibutylglykolphthalat und der Oxalsäuredibutylester.

Die beste Absorptionsfähigkeit für SO<sub>2</sub> zeigt in der Stoffgruppe der Sulfone, ein Gemisch aus Sulfolan und 1,3-Propan-sulton. Die stickstoffhaltigen Substanzen sind entweder nur wenig stabil, oder sie gehen nur schlecht regenerierbare Verbindungen ein. Deshalb werden sie nicht weiter untersucht. Unter dem Kriterium der besten Lösefähigkeit für SO<sub>2</sub> und unter Berücksichtigung der die Anwendungsmöglichkeit einschränkenden Dampfdruck- und Viskositätswerte erscheinen als geeignete Absorptionsmedien vor allem die Stoffe Tri- und Tetraethylglykoldimethylether, Polyethylenglykol 400 und Tri-n-butylphosphat. Dabei kann z.B. in Polyethylenglykol 400, Tricyclocandiol gelöst werden, wodurch ein Gemisch mit hoher Löse-

fähigkeit für  $\text{SO}_2$  erhalten wird.

In den weiteren Untersuchungen werden daher nur noch Polyethylenglykol 400 und Tri-n-butylphosphat, sowie das Lösungsmittelgemisch Polyethylenglykol 400 / 10 Gew. - % Tricyclodecandiol betrachtet.

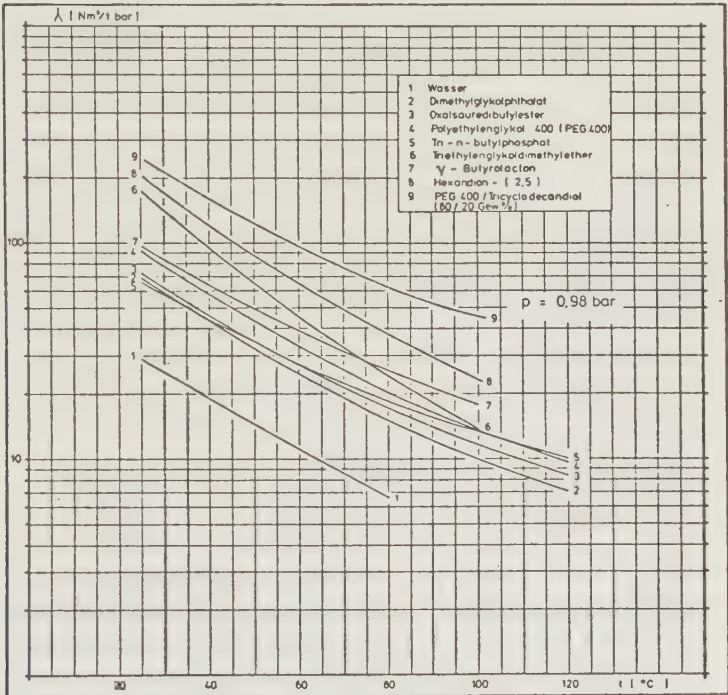


Abb.38: Löslichkeitsisobaren für Schwefeldioxid

#### 1.6.4 Bestimmung des Flüssigkeits- zu Gasverhältnisses

Die  $\text{SO}_2$  - Konzentration im Rauchgas, z.B. aus einer Schwerölf Feuerung beträgt im Mittel ( vergl. Tab. 2 )  $3000 \text{ mg/m}^3$  , einem Partialdruck von ca. 1 mbar entsprechend. Dafür ergibt die gaschromatographische Analyse der Gaszusammensetzung in der Flüssigphase die in der Tab. 13 aufgeführten Sättigungskonzentrationen.

Tab. 13 Sättigungsbeladungen für einen  $\text{SO}_2$  - Partialdruck von 1 mbar

| Substanz                                                   | $c_{\text{SO}_2}$ in mg/kg LgM bei |                     |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
|                                                            | $55^\circ\text{C}$                 | $120^\circ\text{C}$ |
| Tri-n-butyl<br>phosphat                                    | 380                                | 16                  |
| Triethylenglykol-<br>dimethylether                         | 880                                | 19                  |
| Polyethylen-<br>glykol 400                                 | 750                                | 15                  |
| 10 Gew. - % Tri-<br>cyclodecandiol in<br>Polyethylenglykol | 1300                               | 70                  |

Da sich in der Praxis die Absorptionsgleichgewichte nur unvollständig einstellen, wird die Stoffaustauschgeschwindigkeit in der in Kap. 1.5.10 beschriebenen Gegenstromapparatur für eine Kontaktzeit von ca. 15 sec. untersucht. Dabei wird ein Gasstrom von  $340 \text{ Nl/h}$  mit einem Flüssigkeitsstrom zwischen  $0,4 \text{ l/h}$  und  $1,7 \text{ l/h}$  in Kontakt gebracht. Die erhaltenen Werte für die Absorption in Wasser stimmen gut mit den von H. Idemura [76] veröffentlichten Werten, die dieser in einer 6 Meter hohen Füllkörpersäule erhielt, überein. Im Teil B der Abb. 39 sind die Ergebnisse für die Lösungsmit-

tel Polyethylenglykol 400 und Tri-n-butylphosphat, sowie für das Lösungsmittelgemisch 10 Gew. - % Tricyclodecandiol in Polyethylenglykol 400 wiedergegeben. Die  $\text{SO}_2$  - Beladung der Waschmittel beträgt dabei für eine 100 % - ige  $\text{SO}_2$  - Absorption ca. 75 - 80 % des Gleichgewichtswertes.

Die von der Chiyoda Chemical Engineering & Construction Company veröffentlichten Werte für den sog. "Chiyoda - Process" sind zum Vergleich in Teil A der Abb. 39 aufgeführt. Beim "Chiyoda - Process" wird das  $\text{SO}_2$  bei der Absorption gleichzeitig mit Hilfe eines  $\text{FeSO}_4$  - Katalysators zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxidiert. Nach diesem Prinzip arbeiten derzeit in Japan vier größere Industrieanlagen.

Ein Vergleich von Polyethylenglykol 400 und der "Chiyoda - Lösung" zeigt, daß sich bereits beim Einsatz von Polyethylenglykol 400 ohne Zusätze, für eine Abgasreinheit von 130 ppm  $\text{SO}_2$ , dem mit dem "Chiyoda - Process" erreichbaren  $\text{SO}_2$  - Auswaschgrad von 90 % entsprechend, die benötigte Flüssigkeitsmenge um 90 % verringert.

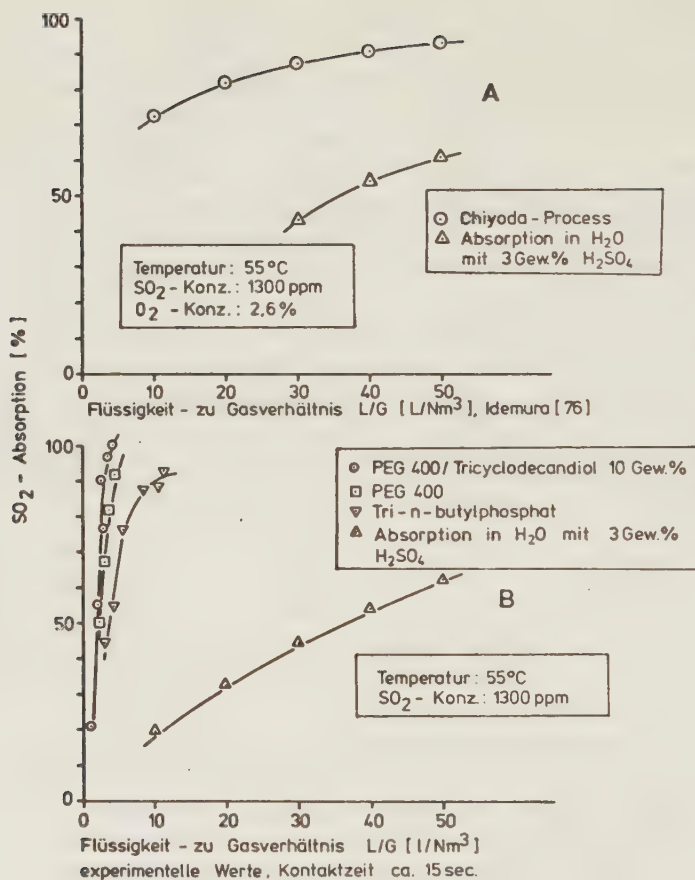


Abb.39: Vergleich der Absorptionsfähigkeit

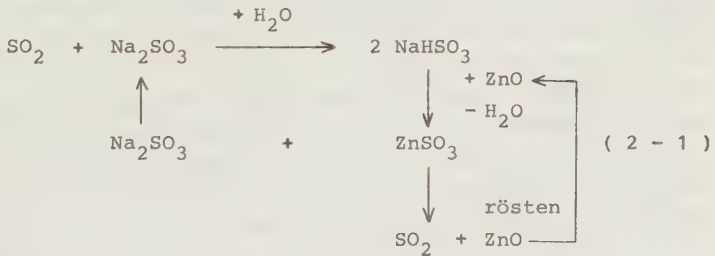
## 2. Die Regeneration der beladenen Waschmittel

### 2.1 Einleitung

Zur Regeneration der beladenen Waschmittel muß das gelöste  $\text{SO}_2$  entweder desorbiert ( A ) oder durch chemische Reaktion ( B ) entfernt werden. Dazu gibt es im wesentlichen vier Möglichkeiten:

- a) Austreiben im inerten Gasstrom ( Strippen ) A
- b) Austreiben durch Entspannen des Waschmittels bei Absorptionstemperatur A
- c) Austreiben durch Auskochen des Waschmittels bei erhöhter Temperatur A,B
- d) Überführung der beim Absorptionsprozeß gebildeten chemischen Verbindung in eine andere, die leicht aus dem Waschmittel abgeschieden werden kann. B

Ein typisches Beispiel für die Regeneration eines chemisch mit  $\text{SO}_2$  beladenen Waschmittels ist das sog. Johnstone - Singh - Zinkoxid - Verfahren [78] .



Durch Waschen des Gases mit Natriumsulfitlösung entsteht dabei nach Glg. ( 2 - 1 ) Natriumbisulfit, das mit Zinkoxid unter Rückbildung des Natriumsulfits zu unlöslichem Zinksulfit umgesetzt wird. Beim Abrösten des Zinksulfits entstehen ein hochprozentiges Röstgas (  $\text{SO}_2$  ) und aktives Zinkoxid, das

in den Kreislauf zurückgeht. Neben der Bildung von Nebenprodukten, die aus dem Kreislauf ausgeschleust werden müssen, ist vor allem der hohe Energiebedarf des Röstvorganges nachteilig.

Die Entspannungsregeneration ist nur hinter Druckwäschen wirtschaftlich. Entsprechend der ein- oder mehrstufigen Drucksenkung entweichen dabei die im Waschmittel gelösten Gase allerdings nur so weit, bis das Löslichkeitsgleichgewicht wieder hergestellt ist.

Wenn man daran denkt, das absorbierte  $\text{SO}_2$  zu Schwefelsäure zu verarbeiten, käme ein Strippen bei erhöhter Temperatur in Frage. Beim Strippen wird die Entgasung durch Senkung des Partialdruckes des zu desorbierenden Stoffes erreicht, indem durch das Waschmittel z.B. Luft geleitet wird. So lassen sich noch niedrigere Restgehalte der ausgewaschenen Gaskomponente im Waschmittel erreichen. Nachteilig ist jedoch die wesentlich vergrößerte Abgasmenge bzw. die starke Verdünnung der ausgetriebenen Gaskomponente.

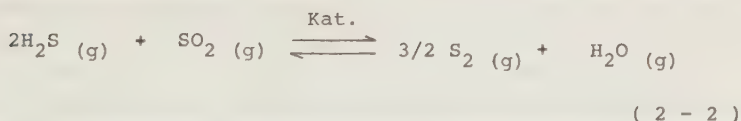
Die höchste Reinheit wird durch Erwärmung der Lösung erreicht. Dabei kann die Regenerierung noch weiter verbessert werden, wenn das Waschmittel mit seinem eigenen Dampf gestrippt wird. Wegen des zusätzlichen Dampf- und Kühlwasserverbrauchs ist dieses Verfahren auch die teuerste Regeneriermöglichkeit und wird deswegen nur bei besonders scharfen Reinheitsanforderungen angewendet. Diese Maßnahmen werden für sich oder in Kombination dem gewünschten Restgehalt angepaßt, der seinerseits wieder durch die Endreinheit bestimmt wird, die man bei der Waschung eines Gases mit dem regenerierten Waschmittel erreichen will. Der Erfahrung entsprechend, daß sich bei der Absorption das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase nur unvollständig einstellt, führt man die Regeneration bei den vorstehenden Verfahren nur so weit durch, daß der Gleichgewichtspartialdruck des in der regenerierten Lösung noch verbleibenden Gases etwa halb so hoch ist, wie der im gewaschenen Gas gewünschte Restpartialdruck. Eine Regenera-

tion über diesen Wert hinaus, erfordert einen unnötig hohen Aufwand. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß der Partialdruck des  $\text{SO}_2$  über der regenerierten Lösung lediglich  $2,5 \cdot 10^{-5}$  bar betragen darf, was einerseits nur durch Verdampfung der Lösungsmittel bzw. durch Strippen mit einem sehr großen Fremdgasstrom erreicht werden kann.

Bei chemischer Absorption des Schwefeldioxids im Waschmittel sind hohe Regenerationstemperaturen notwendig. Organische Flüssigkeiten werden jedoch bei relativ niedrigen Temperaturen thermisch instabil, deshalb wird in dieser Arbeit ein anderer Weg zur Regeneration untersucht. Zudem soll im Zuge der Regeneration ein stapelfähiges Produkt erhalten werden. Deshalb gilt das Interesse der direkten Reduktion des gelösten  $\text{SO}_2$  zu elementarem Schwefel, durch Begasen der Waschlösung mit Schwefelwasserstoff.

## 2.2 Literaturübersicht und Theorie

Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff reagieren bei normalen Bedingungen in gasförmiger bzw. flüssiger Form nicht miteinander, es sei denn, daß eine katalytisch wirkende Substanz anwesend ist [78,79,80]. Die Umsetzung kann folgendermaßen formuliert werden:



$$\Delta H_{(298)} = + 48,29 \text{ kJ}$$



( 2 - 3 )

$$\Delta H_V = - 181,14 \text{ kJ}$$

---

$\Sigma :$



( 2 - 4 )

$$\Delta H_{(298)} = - 132,85 \text{ kJ}$$

Für die Reaktion in der Gasphase ist die Gleichgewichtskonstante durch die Beziehung

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}^{3/2}}{p_{\text{H}_2\text{S}}^2 \cdot p_{\text{SO}_2}} \quad ( 2 - 5 )$$

definiert.

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante liefert die Thermodynamik folgende Gleichung:

$$2,3026 \log K_p = - \frac{\Delta H_{\text{S}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{S}}^0}{R} + \quad ( 2 - 6 )$$

$$+ \frac{1}{RT} \int_{\text{S}}^T \int_{\text{S}}^T \frac{\sum v_i \cdot c_{p_i}}{T} dTdT$$

Die zur Berechnung benötigten thermodynamischen Werte können im wesentlichen aus den bekannten Sammelwerken, wie z.B. Landolt - Börnstein, Critical Tables, usw. [ 82,83,84 ] entnommen werden. Neuere Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen werden in den Veröffentlichungen von Peter und Woy

[ 85 ] und Neumann [ 86 ] mitgeteilt. Nach Glg. ( 2 - 2 ) ist der Umsatz von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{S}_2$  um so besser, je höher die Temperatur ist. Da aber mit sinkender Temperatur die Polymerisation der  $\text{S}_2$  - Molekeln zunimmt, ist der Gleichgewichts-

partialdruck des  $S_2$  über flüssigem Schwefel stark erniedrigt. Insgesamt ergibt sich dadurch ein zunehmender Umsatz zu flüssigem Schwefel mit abnehmender Temperatur nach Glg. ( 2 - 4 ).

Die im flüssigen Zustand des Schwefels auftretenden Modifikationen kann man nach M. Schmidt [ 87 ] folgendermaßen angeben:



Cycloocta-  
schwefel

Catenaocta-  
schwefel

Polycatena-  
schwefel

Die Reaktion in der Gasphase wird großtechnisch im sog. Claus - Prozeß durchgeführt [ 89,90 ] , wobei Schwefelwasserstoff zu Schwefel verarbeitet wird. Als Katalysatoren dienen dazu Aluminiumoxid/Silicium-, Eisen-, Titan-, Natriumoxidgegemische verschiedenster Zusammensetzung [ 91 ] . Bei den heterogen katalytisch geführten Verfahrensmodifikationen [ 92,93 ] muß die Kondensation des Schwefels im Reaktor vermieden werden, da er sich auf dem Kontakt niederschlägt und dadurch die Aktivität des Kontaktes verloren geht. Dies führt mit dazu, daß die Reaktortemperatur bestenfalls auf ca.  $200^{\circ}\text{C}$  abgesenkt werden kann. Damit man zur Erzielung höherer Umsatzgrade, als bei  $200^{\circ}\text{C}$  erreichbar, die Temperatur unter Aufrechterhaltung einer genügenden Umsetzungsgeschwindigkeit weiter absenken kann, sollte die Katalyse in flüssigen Medien durchgeföhrbar sein. Da Schwefelsuspensionen außerordentlich schwierig zu trennen sind, empfiehlt es sich dabei, die Prozeßtemperatur höher als die Temperatur des natürlichen Schmelzpunktes des Schwefels [ 88 ] von  $114^{\circ}\text{C}$  zu wählen. Zur Nachreinigung von Claus - Abgasen ist deshalb vom Institut Francais du Petrole der "Solution Claus IFP - Process" [ 94 ] entwickelt worden. Dazu sind als Kontaktmedien Polyglykole, - alkohole, Glykolether und Glykolpolyester patentiert. Als

Katalysatoren werden nicht näher spezifizierte Alkali- und Erdalkalisalze von Carbonsäuren verwendet.

## 2.3 Apparativer Aufbau und experimentelle Vorgehensweise

### 2.3.1 Aufbau und Betriebsmöglichkeiten der Apparatur

In Abb. 40 ist der Versuchsaufbau zur Regeneration der mit  $\text{SO}_2$  beladenen Waschmittel schematisch dargestellt. Die zu regenerierende Flüssigkeit (1,7 l/h) wird dabei in einem zu 500 ml halb gefüllten Doppelmantelgefäß auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und gleichzeitig mit der stöchiometrischen Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  begast. Die mittlere Verweilzeit der Flüssigkeit im Rührgefäß beträgt somit 18 min. Das  $\text{H}_2\text{S}$  (0,2...1,2 l/h) reagiert mit dem gelösten  $\text{SO}_2$  teilweise zu elementarem Schwefel, der sich am Boden des Gefäßes ansammelt und dort im flüssigen Zustand abgelassen werden kann. Das Waschmittel, das nun neben geringen Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  noch gelösten Schwefel enthält wird am Kopf einer Füllkörpersäule aufgegeben. Am Fuß der Füllkörpersäule (Abb. 41) treten das nicht umgesetzte  $\text{H}_2\text{S}$  und das durch die Temperaturerhöhung im Rührbehälter desorbierte  $\text{SO}_2$  ein. Sie reagieren beim Durchtritt durch die Füllkörperpackung im Gegenstrom zum Waschmittel weiter. Zur Überwindung des Druckverlustes ist in die Gasleitung eine Membranpumpe (GfG, PO5/G2130), die von einem Vordruck von 800 mbar ab fördert, eingebaut. Die regenerierte Flüssigkeit wird in einem Sammelbehälter aufgefangen und abgekühlt, wobei sich der gelöste Schwefel grobkristallin abscheidet. Bei einer technischen Realisierung mit Waschttemperaturen über dem Schwefelschmelzpunkt, ist es jedoch möglich auf die Abkühlung der Waschflüssigkeit zu verzichten.

Eine weitere Schaltungsmöglichkeit der Apparatur erlaubt es, das Waschmittel thermisch im Rührbehälter zu regenerieren und das desorbierte Gas mit Hilfe eines im Kreislauf über die Füllkörpersäule geführten Kontaktmediums zur Reaktion zu bringen.

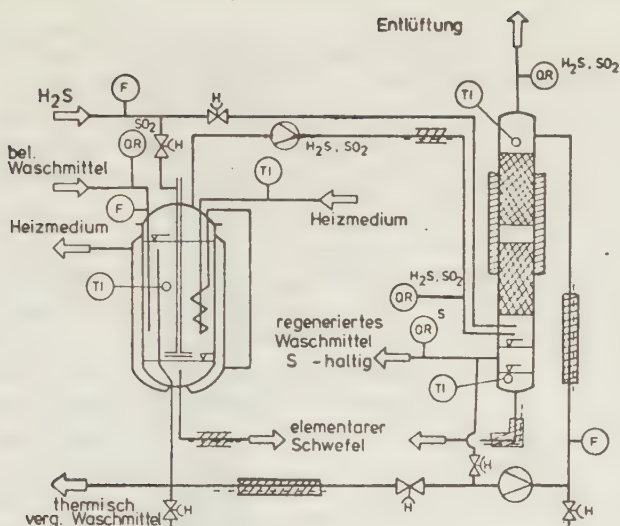


Abb. 40: Regenerationsapparatur

Das desorbierte  $\text{SO}_2$  und das in stöchiometrischen Mengen zudosierte  $\text{H}_2\text{S}$  werden dabei im Sumpf der Füllkörpersäule eingeleitet.

### 2.3.2 Füllkörpersäule

Da die Berieselungsstärke innerhalb eines größeren Bereiches variierbar sein soll, ist die Säule so ausgelegt, daß in ein Glasrohr von 12 cm Innendurchmesser wahlweise kleinere Rohre eingebaut werden können. Die Abdichtung zwischen zwei Rohren erfolgt mit Teflonscheiben und einer lösbaren Verklebung aus Silikongummipaste. Den schematischen Aufbau zeigt Abb. 41. Als Füllkörpermateriale werden Keramikugeln verwendet, deren

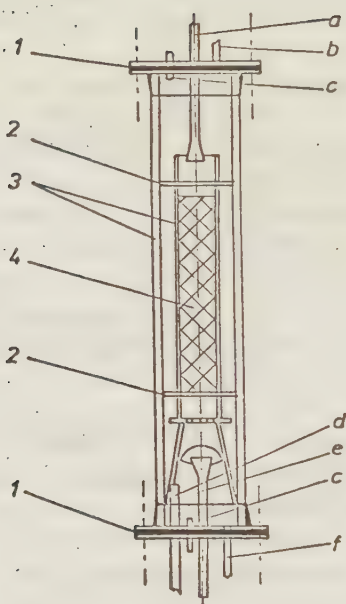


Abb. 41: Füllkörpersäule

Erläuterungen zu Abb. 41

- |                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| 1. Teflondichtung | a Eintritt Flüssigkeit     |
| 2 Teflonscheibe   | b Ausgang Gase             |
| 3 Glaszylinder    | c Durchführung für Thermo- |
| 4 Füllkörper-     | element                    |
| packung           | d Ausgang Flüssigkeit      |
|                   | e Eintritt Gas             |
|                   | f Ausgang Schwefel         |

Durchmesser ca. 1/10 des Durchmessers der inneren Säule beträgt.

Gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung wird dadurch erhalten, daß die Flüssigkeit über eine Brause über den Querschnitt verteilt auf die Füllkörperpackung aufgegeben wird. Die Füllkörperschichthöhe beträgt ca. 0,5 m.

Die Wirkung von Füllkörpersäulen wird immer besser, je mehr man sich dem Flutpunkt nähert [95]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich im Füllkörperbett eine starke turbulente Sprudelschicht ausbildet, durch welche der Kontakt Gas - Flüssigkeit stark begünstigt wird. Die Füllkörpersäule muß deshalb in einem engen Bereich nahe am Flutpunkt betrieben werden. Dieser wird wie folgt abgeschätzt:

Versuchsbedingungen/ Apparative Abmessungen :

|                                                          |                                   |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Gasdurchsatz bei 120°C                                   | $D'' = 0,1 \dots 0,5 \text{ l/h}$ |
| Höhe der Füllkörperschicht                               | $H = 35 \text{ cm}$               |
| Säulendurchmesser, innen                                 | $d = 2,5 \text{ cm}$              |
| Füllkörperabmessung, Kugel                               |                                   |
| = Hydraulischer Durchmesser $d'_p$                       | $d'_p = 20 \text{ mm}$            |
| Relatives Lückenvolumen der Schüttung nach Mersmann [96] | $\epsilon = 0,4$                  |
| Viskosität des Gases bei 120°C ( Stickstoff )            | $\eta = 7,5 \text{ kg/mh}$        |
| Dichte des Gases bei 120°C ( Stickstoff )                | $\rho_g = 0,8687 \text{ kg/m}^3$  |

Der Druckverlust in der Füllkörperschüttung kann mit einer von Mersmann vorgeschlagenen Methode mit Hilfe der Ergun - Gleichung [97]

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{7,7163 \cdot 10^{-13} (1 - \epsilon) \cdot v_L}{d'_p \cdot \epsilon^3} \cdot (2 - 7)$$

$$\cdot \left[ \frac{150 (1 - \epsilon) \eta}{d_p'} + 1,75 \cdot \rho_g \cdot v_L \right]$$

ermittelt werden.

Wird  $v_L$  in m/h,  $d_p'$  in m,  $\eta$  in kg/mh,  $\rho_g$  in kg/m<sup>3</sup> eingesetzt erhält man  $\Delta p/H$  in bar/m.

Mit der Gasmenge  $D'' = 0,1 \dots 0,5$  m<sup>3</sup>/h und dem inneren Säulendurchmesser  $d = 0,025$  m ergibt sich für die Leerraumstömungsgeschwindigkeit

$$v_L = D'' / q, \text{ mit } q = 49,087 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$\underline{v_L = 0,204 \dots 1,02 \text{ m/h} .}$$

Damit ergibt sich nach Glg. ( 2 - 7 ) ein Druckverlust von

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{H} &= 2,490 \cdot 10^{-4} \dots 1,245 \cdot 10^{-3} \text{ bar/m} \\ &= \underline{24,90 \dots 124,5 \text{ kg/s}^2 \text{m}^2} . \end{aligned}$$

Die Berieselungsmenge B am Flutpunkt läßt sich aus der Beziehung

$$\frac{\Delta p}{H \cdot \rho_L} = f \left[ \frac{v^{1/3}}{g^{2/3}} \cdot \frac{B (1 - \epsilon)}{d_p' \cdot \epsilon} \right] \quad ( 2 - 8 )$$

und dem Arbeitsblatt nach Mersmann [96] ermitteln. Für Polyethylenglykol 400 ist der Dichtewert  $\rho_L = 1,05 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> bei 120°C einzusetzen. Damit ergibt sich

$$\frac{\Delta p}{H \cdot \rho_L} = \underline{0,024 \dots 0,119 \text{ m/s}^2}$$

$$\frac{\epsilon \cdot d_p}{1 - \epsilon} = \underline{1,333 \text{ mm}} .$$

Für die Berieselungsstärke B ist den Diagrammen nach Mersmann der Wert

$$\underline{B = 4,0 \dots 0,6 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{h}}$$

zu entnehmen.

Damit folgt für die Abmessung der Füllkörpersäule (  $q = 4,909 \text{ cm}^2$  ) ein Flüssigkeitsstrom von

$$\underline{B' = 2,0 \dots 0,3 \text{ l/h}} .$$

## 2.4 Experimentelle Ergebnisse

Auf ihre Regenerierbarkeit werden die Flüssigkeiten Polyethylenglykol 400 ( PEG ) und Tri-n-butylphosphat ( TBP ), sowie die Lösungsmittelgemische 10 Gew. - % 1 - Cyanguanidin ( CYA ), bzw. 10 Gew. - % Tetracyclodecandiol ( TCD ) in Polyethylenglykol 400 untersucht.

Durch Erwärmen auf  $120 - 140^\circ\text{C}$  sind die bei  $p_{\text{SO}_2} = 1 \text{ mbar}$  zu ca. 75 % gesättigten Lösemittel nicht regenerierbar, ohne daß Vakuum angelegt, bzw. mit Dampf gestrippt wird.

### 2.4.1 Direkte Begasung der Waschmittel mit $\text{H}_2\text{S}$

Zunächst werden Versuche zur direkten Begasung der beladenen Waschmittel mit befeuchtetem  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeführt. Die dabei gewonnenen experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengestellt und in den Abb. 7,8,9 des Anhanges als Kurve 1 aufgeführt. Der Flüssigkeitsdurchsatz beträgt  $1,7 \text{ l/h}$ , die Versuchsdauer 6 h. Die  $\text{SO}_2$  - Bestimmung in der Waschflüssigkeit und die Schwefelbestimmung im Regenerat erfolgt nach

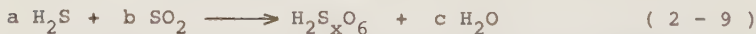
Grote - Krekeler ( DIN 51768 ).

Der erste Regenerationszyklus zeigt, daß die Verbindung 1 - Cyanguanidin -  $\text{SO}_2$  thermisch (  $t = 120^\circ\text{C}$  ) sehr stabil ist und nach Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Reaktionsgemisch kristallin ausgeschieden wird. Dieses Lösungsmittelgemisch wird daher nicht weiter untersucht.

Nach 10 Absorptions - Regenerationszyklen zeigt sich, daß die  $\text{SO}_2$  - Beladbarkeit bei PEG auf 49 %, bei TBP auf 61 % und bei TCD auf 57 % der Gleichgewichtsbeladung des Ausgangsproduktes abgesunken ist.

Die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  läuft mit wachsender Zahl der Zyklen immer unvollständiger ab. Der mit befeuchteten Indikatorstäbchen ( Merck, Art. Nr. 9542 ) gemessene pH - Wert sinkt bei PEG von 5,5 auf 4,2, bei TBP von 5,7 auf 4,5. Gleichzeitig steigt der Schwefelgehalt im Regenerat auf Werte an , die größer sind als die Summe der Gleichgewichtslöslichkeiten von  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefel ( vergl. Tab. 15 ).

Möglicherweise ist dies auf die Entstehung von Polythionsäuren zurückzuführen. Bei Untersuchungen über die Schwefeldioxidlöslichkeit in Anwesenheit von elementarem Schwefel in Adipinsäure- und Phthalsäureestern, sowie in Polyethylenglykolen wird nämlich beobachtet, daß sich Polythionsäuren, bzw. Polythionate in starkem Maße bilden. Ferner ist bekannt [ 98,99 ] , daß bei der Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  Polythionsäuren und deren Salze nach Glg. ( 2 - 9 ) gebildet werden,



mit  $x = 2$  bis 6 .

Diese Reaktion wird gewöhnlich als Wackenroder - Reaktion [ 100 ] bezeichnet und kann in Lösungen die Sulfite, Thio-sulfate und Sulfide enthalten beobachtet werden [ 101,102, 103 ] . In weiteren Versuchen wird gefunden, daß der Zusatz von Salzen zum Kontaktmedium den Aktivitätsabfall erheblich herabsetzt.

| Zyklus | Medium            | SO <sub>2</sub> - Be- |          | H <sub>2</sub> S | S - Auswaage |                        | "S" - Gehalt |             | S - Bilanz |           |          |        |           |
|--------|-------------------|-----------------------|----------|------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------|------------|-----------|----------|--------|-----------|
|        |                   | ladung                | GG ist % |                  | 10 Vol-%     | H <sub>2</sub> O Dampf | krist. 25°C  | n.FK - Kol. | im         | Regenerat | Auswaage |        | d. Theor. |
|        |                   |                       |          |                  |              |                        |              |             |            |           | mg / kg  | g / kg |           |
| Nr.    | Vers.-<br>dau.6 h |                       |          | l / h            |              |                        |              | g/kg 25°C   |            | g         | g        |        |           |
| 1      | PEG               | 750                   | 562      | 75               | 0,88         | 0,577                  |              | 0,220       | 9,468      | 8,942     | 94,4     |        |           |
|        | TBP               | 380                   | 304      | 80               | 0,61         | -                      |              | 0,637       | 6,518      | 6,313     | 94,1     |        |           |
|        | CYA               | 1900                  | 1558     | 82               | 2,30         | 1,064                  |              | 0,604       | 26,725     | 19,060    | 71,32    |        |           |
|        | TCD               | 1300                  | 1080     | 83               | 1,70         | 0,941                  |              | 0,557       | 17,864     | 16,501    | 92,4     |        |           |
| 5      | PEG               | 750                   | 478      | 64               | 0,75         | 0,769                  |              | 2,695       | 43,803     | 38,866    | 88,7     |        |           |
|        | TBP               | 380                   | 266      | 70               | 0,53         | -                      |              | 1,902       | 20,349     | 18,861    | 92,7     |        |           |
|        | TCD               | 1300                  | 963      | 74               | 1,52         | 4,068                  |              | 2,491       | 87,612     | 74,920    | 85,5     |        |           |
| 10     | PEG               | 750                   | 367      | 49               | 0,57         | 1,697                  |              | 3,357       | 79,393     | 56,702    | 71,4     |        |           |
|        | TBP               | 380                   | 233      | 61               | 0,30         | -                      |              | 3,059       | 38,920     | 30,330    | 77,9     |        |           |
|        | TCD               | 1300                  | 742      | 57               | 1,10         | 5,563                  |              | 3,673       | 158,120    | 111,740   | 70,7     |        |           |

Tab. 14 Direkte Begasung der mit SO<sub>2</sub> beladenen Waschmittel mit befeuchtetem H<sub>2</sub>S

| Medium                   |                  |                   | Temperatur , °C |               |               |               |               |               |                |
|--------------------------|------------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
|                          |                  |                   | 20              | 25            | 35            | 50            | 80            | 100           | 120            |
| Polyethylenglykol<br>400 | S                | Gew. - %<br>g / l | -               | 0,04<br>0,45  | 0,10<br>1,12  | 0,237<br>2,6  | 0,697<br>7,5  | 1,311<br>13,9 | 1,914<br>19,99 |
|                          | H <sub>2</sub> S | Gew. - %<br>g / l | -               | 2,16<br>24,19 | 1,63<br>18,11 | 0,95<br>10,43 | 0,63<br>6,78  | 0,44<br>4,66  | 0,20<br>2,08   |
| 989,38 mbar              |                  |                   |                 |               |               |               |               |               |                |
|                          |                  |                   |                 |               |               |               |               |               |                |
| Tri-n-butylphosphat      | S                | Gew. - %<br>g / l | 0,449<br>4,38   | -<br>-        | 0,56<br>5,47  | 0,86<br>8,16  | 1,55<br>14,32 | 2,82<br>25,6  | 4,18<br>38,0   |
|                          | H <sub>2</sub> S | Gew. - %<br>g / l | -               | 1,90<br>18,46 | 1,34<br>13,09 | 0,85<br>8,07  | 0,76<br>7,02  | 0,62<br>5,63  | 0,44<br>3,90   |
| 982,05 mbar              |                  |                   |                 |               |               |               |               |               |                |
|                          |                  |                   |                 |               |               |               |               |               |                |

Tab. 15 Löslichkeit von Schwefel und Schwefelwasserstoff in Polyethylenglykol 400 und Tri-n-butylphosphat in Abhängigkeit von der Temperatur

#### 2.4.2 Beeinflussung der Aufnahmekapazität der Waschmittel für $\text{SO}_2$ und Katalyse der Claus - Reaktion durch Salze

Von den in Tab. 16 aufgeführten Salzen werden für die Waschmittel PEG und TCD die Verbindungen Chrom - III - acetat, Lithiumpropionat, sowie das KOH/LiOH - Neutralisationsprodukt des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure näher untersucht. Das K-Li-Titriplex-III-Salz wird zudem auf seine aktivitätsabfallhemmende Wirkung im Lösungsmittel TBP überprüft. Dazu werden die Waschmittel bei Atmosphärendruck mit  $\text{SO}_2$  gesättigt und anschließend mit  $\text{H}_2\text{S}$  beaufschlagt, um eine Sättigung mit Schwefel, bzw. Nebenprodukten zu erreichen. Dabei zeigt sich, daß die Anwesenheit der Salze die  $\text{SO}_2$  - Aufnahmefähigkeit der reinen Waschmittel nicht merklich beeinflusst. Nach Abziehen des flüssig ausgeschiedenen Schwefels und Abkühlen der Waschmittel auf  $55^\circ\text{C}$  werden diese dem ersten Absorptions - Regenerationszyklus zugeleitet. Nach zehn Zyklen wird deutlich ( s. Tab. 17 ), daß das Chrom-III-acetat die verschlechterte Aufnahmekapazität der Waschmittel für  $\text{SO}_2$  positiv beeinflusst ( vergl. Abb. 10 des Anhanges ), während Lithiumpropionat, bzw. das Kalium-Lithium-Titriplex-III-salz die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  katalysiert, ohne jedoch den Abfall in der Lösefähigkeit zu verhindern. Nach Kombination des Chrom-III-acetates mit Lithiumpropionat, bzw. dem K-Li-Titriplex-III-salz wird nach zwanzig Zyklen in PEG ein Umsatz von 92 %, in TBP von 90 % und in TCD von 89 % gefunden ( vergl. Abb. 7,8,9 des Anhanges ).

Tab. 16 Zusammenstellung der auf ihre Wirksamkeit, bezüglich der Katalyse der Claus - Reaktion und der Beeinflussung der  $\text{SO}_2$  - Aufnahmekapazität, untersuchten Salze

| Verbindung         | Waschmittel |     |     |
|--------------------|-------------|-----|-----|
|                    | PEG         | TBP | TCD |
| Ammoniumchromat    | F           | F   | F   |
| Ammoniummolybdat   | F           | F   | F   |
| Borsäure           | +           | -   | +   |
| Cer-III-nitrat     | -           | -   | -   |
| Chrom-III-acetat   | ++          | ++  | ++  |
| Chrom-VI-oxid      | F           | F   | F   |
| Kaliumacetat       | +           | +   | +   |
| Kaliumcarbonat     | +           | +   | +   |
| Kaliumchromat      | F           | F   | F   |
| Kaliumoxalat       | +           | +   | +   |
| Kaliumpropionat    | ++          | V   | ++  |
| K-Na-tartrat       | +           | +   | +   |
| K-Li-Titriplex-III | ++          | ++  | ++  |
| Kobalt-II-acetat   | F           | F   | F   |
| Lithiumacetat      | +           | +   | +   |
| Lithiumchromat     | F           | F   | F   |
| Lithiumcitrat      | -           | -   | -   |
| Lithiummolybdat    | F           | F   | F   |
| Lithiumpropionat   | ++          | V   | ++  |
| Lithiumwolframat   | F           | F   | F   |
| Magnesiumacetat    | +           | +   | +   |
| Magnesiumchromat   | F           | F   | F   |
| Natriumacetat      | +           | +   | +   |
| Natriumborat       | +           | +   | +   |
| Natriumpropionat   | ++          | V   | ++  |
| Natriumwolframat   | F           | F   | F   |

- 
- F : Fällung des Kations bzw. Zentralatoms  
V : Verbindungsbildung mit dem Waschmittel, die die Eigenschaften des Waschmittels stark verändert  
++ : Wirkung  
+ : Wirkung, mit der Zeit abnehmend  
- : keine Wirkung
- 

Tab. 17 Direkte Begasung der mit  $\text{SO}_2$  bei  $55^\circ\text{C}$  beladenen Waschmittel mit befeuchtetem  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $120^\circ\text{C}$  in der Regenerationsapparatur nach Abb. 40, Verweilzeit 18 min

|                                                           |                          |    |                                    |    |                          |    |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------|----|------------------------------------|----|--------------------------|----|
| Zyklus                                                    | 1                        | 10 | 1                                  | 10 | 1                        | 10 |
| Medium                                                    | PEG                      |    | TBP                                |    | TCD                      |    |
| Chrom-III-acetat                                          | 2Gew.-%                  |    | 2Gew.-%                            |    | 2Gew.-%                  |    |
| $\text{SO}_2$ -Absorption in % der Gleichgewichtsbeladung | 73                       | 73 | 81                                 | 77 | 80                       | 82 |
| Umsatz, % der Theorie                                     | 69                       | 69 | 77                                 | 74 | 70                       | 68 |
| Alkali-salz                                               | 2Gew.-% Lithiumpropionat |    | 0,8 Gew.-% K-Li-Titriplex-III-Salz |    | 2Gew.-% Lithiumpropionat |    |
| $\text{SO}_2$ -Absorption in % der Gleichgewichtsbeladung | 75                       | 53 | 80                                 | 61 | 81                       | 59 |
| Umsatz, % der Theorie                                     | 97                       | 94 | 94                                 | 92 | 96                       | 95 |

|                                                              |                  |    |                         |    |    |                  |
|--------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------|----|----|------------------|
| Zyklus                                                       | 1                | 20 | 1                       | 20 | 1  | 20               |
| Medium                                                       | PEG              |    | TBP                     |    |    | TCD              |
| Chrom-III-acetat                                             | 2Gew.-%          |    | 2Gew.-%                 |    |    | 2Gew.-%          |
| Alkalisalz                                                   | 2Gew.-%          |    | 0,8Gew.-%               |    |    | 2Gew.-%          |
|                                                              | Lithiumpropionat |    | K-Li-Titriplex-III-Salz |    |    | Lithiumpropionat |
| SO <sub>2</sub> - Absorption in % der Gleichgewichtsbeladung | 75               | 74 | 80                      | 80 | 80 | 79               |
| Umsatz, % der Theorie                                        | 94               | 92 | 94                      | 90 | 92 | 89               |

#### 2.4.3 Direkte Reduktion des Schwefeldioxids während des Absorptionsvorganges

Ermutigt durch die vorstehenden Ergebnisse wird einem synthetischen Rauchgas mit der Zusammensetzung nach Tab. 18 das 1,2 - fache der bezüglich der SO<sub>2</sub> - Reduktion benötigten Schwefelwasserstoffmenge zugefügt und das Gasgemisch in einer Füllkörperperkolonne simultan absorbiert und zur Reaktion gebracht. Die apparativen Abmessungen betragen hierzu:

|                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| Höhe der Füllkörperschüttung | H = 50 cm                    |
| Säulendurchmesser, innen     | d = 5 cm                     |
| Füllkörper : Raschringe      |                              |
| Abmessung                    | d <sub>p</sub> = 0,5 cm      |
| Hydraulischer Durchmesser    | d <sub>p</sub> ' = 2,55 mm . |

Unter Verwendung dieser Daten wird, mit dem von Mersmann vorgeschlagenen Verfahren ( vergl. Kap. 2.3.2 ) für einen Gasdurchsatz bei  $120^{\circ}\text{C}$  von  $D'' = 144 \text{ l/h}$ , die Berieselungsstärke am Flutpunkt zu ca.  $60 \text{ l/h}$  ermittelt. Das Kontaktmedium wird bei einem Holdup von  $20 \text{ l}$  in einer Stunde dreimal umgepumpt.

Als Reaktionsmedien dienen:

|                                 |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| A) PEG mit                      | B) TBP mit                           |
| 2 Gew. - % Lithiumpropionat     | 0,8 Gew. - % K-Li-Titriplex-III-Salz |
| 2 Gew. - % Kaliumpropionat      | 1 Gew. - % Chrom - III - acetat      |
| 2 Gew. - % Chrom - III - acetat |                                      |

Der Gasstrom wird zunächst durch ein Befeuchtungsgefäß (  $t = 55^{\circ}\text{C}$  ) geleitet, anschließend in einem Wendelrohrwärmeaustauscher auf  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Zumischung des  $\text{H}_2\text{S}$  erfolgt im Sumpf der Kolonne. Die Temperatur im Kolonnensumpf beträgt  $140^{\circ}\text{C}$ , am Kolonnenkopf  $137^{\circ}\text{C}$ . Zur Überprüfung der Oxidierbarkeit des  $\text{H}_2\text{S}$  in den Kontaktmedien wird über  $170 \text{ h}$  ein synthetisches Rauchgasgemisch ohne  $\text{SO}_2$  in die Kolonne, bei den obigen Betriebsbedingungen, eingeleitet. Eine Oxidation des  $\text{H}_2\text{S}$  wird nicht beobachtet. Die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  beträgt nach  $300$  Versuchsstunden ( s. Tab. 19 und Abb. 42 ) in PEG  $88,5 \%$ , in TBP  $92 \%$ , des theoretischen möglichen Umsatzes, bei einer zu ca.  $1 \text{ min}$  abgeschätzten mittleren Verweilzeit des Gases in der Reaktionszone.

Tab. 18 Zusammensetzung des verwendeten synthetischen Rauchgases

| Bestandteil                     | Konzentrationen |                       |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------|
|                                 | in Vol. - %     | in mg/Nm <sup>3</sup> |
| Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>   | 10,9            | -                     |
| Sauerstoff, O <sub>2</sub>      | 12,0            | -                     |
| Stickstoff, N <sub>2</sub>      | 77,0            | -                     |
| Schwefeldioxid, SO <sub>2</sub> | 0,1             | 3000                  |

Tab. 19 Ergebnisse zur Clausreaktion bei gleichzeitiger Absorption

| Kontakt-<br>medium | Gas-<br>zusammen-<br>setzung | Versuchs-<br>dauer h | pH -<br>Wert | Umsatz<br>% d. Th. |
|--------------------|------------------------------|----------------------|--------------|--------------------|
| A                  | nach                         | 1                    | 6            | 91                 |
|                    | Tab. 18                      | 30                   | 4,7          | 89                 |
|                    |                              | 300                  | 4,3          | 88,5               |
| B                  | nach                         | 1                    | 5,5          | 94                 |
|                    | Tab. 18                      | 30                   | 4,6          | 92                 |
|                    |                              | 300                  | 4,2          | 92                 |

Der angegebene pH - Wert des Kontaktmediums bezieht sich auf die colorimetrische Anzeige eines angefeuchteten Indikatorstäbchens ( Merck, Art. Nr. 9542 ).

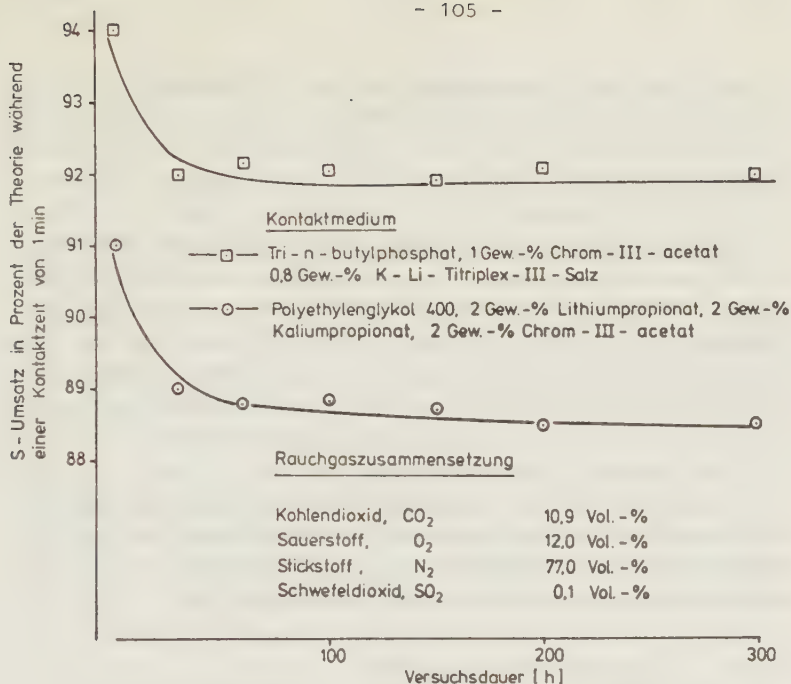


Abb.42: Simultane Absorption von  $\text{SO}_2$  und Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in einer Füllkörpersäule bei  $140^\circ\text{C}$

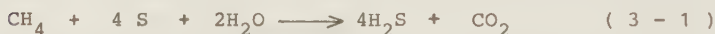
## 2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß durch Zugabe geeigneter Salze zu den Kontaktmedien PEG, TBP und TCD, einerseits die Veränderung der Lösemittel und die damit verbundene geringer werdende Lösekapazität für  $\text{SO}_2$ , zum anderen die Hemmung der Clausreaktion verhindert werden kann. Das Chrom-III-acetat scheint die Bildung von löslichkeitsmindernden Polythionaten zu verhindern. Durch Zugabe von Alkalipropionaten zu PEG und TCD, bzw. einer Alkali-Titriplex-III-Verbindung zu TBP wird die Claus-Reaktion katalysiert. Auf die Reaktion des  $\text{H}_2\text{S}$  mit Sauerstoff haben diese Salze keinen merklichen Einfluß.

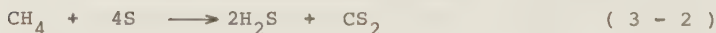
### 3. Bereitstellung des zur Regeneration der Waschmittel benötigten Schwefelwasserstoffes

#### 3.1 Einleitung

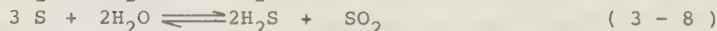
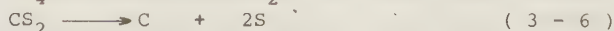
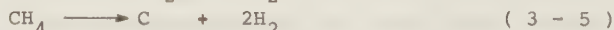
Wenn man daran denkt, das aus Rauchgasen ausgewaschene  $\text{SO}_2$  mit Hilfe der Clausreaktion in elementaren Schwefel zu überführen, erhebt sich die Frage nach einer brauchbaren Schwefelwasserstoffquelle. Bekannte Verfahren [104,105,106] sind großtechnisch wenig interessant, wie z.B. die Erzeugung von  $\text{H}_2\text{S}$  aus den Elementen, aus Metallsulfiden oder aus Schwefel durch Umsetzung mit höheren Kohlenwasserstoffen. Dagegen wird die Reaktion von Schwefel mit Methan (Erdgas) [107,108] zur großtechnischen Schwefelwasserstofferzeugung verwendet. Die Reaktion wird bei Anwesenheit von Katalysatoren, wie aktiviertem Aluminiumoxid, Aktivkohle, Silikagel, etc., und Temperaturen zwischen  $600 - 700^\circ\text{C}$  entweder direkt,



oder über zwei Stufen durchgeführt:

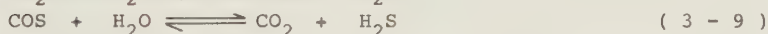
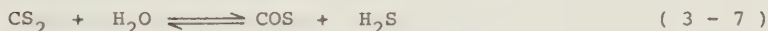


Bevorzugt wird das zweistufige Verfahren, da dabei die bei der direkten Reaktionsführung auftretenden Nebenreaktionen



weitgehend vermieden werden können.

Vor allem begünstigen tiefere Temperaturen ( 300 - 500°C ) in der zweiten Stufe die Schwefelbildung nach Glg. ( 3 - 8 ), wodurch die Entstehung von SO<sub>2</sub> vermieden wird. Nicht zu vermeiden ist jedoch die Bildung von Kohlenoxisulfid nach Glg. ( 3 - 7 ), neben Mercaptanen, Di- und Polysulfiden [109] Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden daher die Reaktionen:



näher untersucht, um festzustellen ob es möglich ist die Bildung der letztgenannten Nebenprodukte zu vermeiden, oder aber auch aus ihnen Schwefelwasserstoff zu gewinnen. Mit den von Frey [105] angegebenen Temperaturfunktionen der freien Enthalpien, für Glg. ( 3 - 7 )

$$\Delta G = -8550 + 1,645 T \cdot \lg T - 0,4465 \times 10^{-3} T^2 + 0,109 \times 10^5 T^{-1} - 6,96 T \quad [\text{cal/mol}] \quad (3 - 11)$$

und für Glg. ( 3 - 9 )

$$\Delta G = -5810 + 5,52 T \cdot \lg T - 1,23 \times 10^{-3} T^2 + 0,821 \times 10^5 T^{-1} - 16,19 T \quad [\text{cal/mol}] \quad (3 - 12)$$

erhält man für die Gleichgewichtskonstanten

$$K_p = e^{-\Delta G/RT} \quad (3 - 13)$$

bei verschiedenen Temperaturen die nachfolgend aufgeführten Werte:

|                  | t     | 200              | 150              | 120°C            |
|------------------|-------|------------------|------------------|------------------|
| für Glg. (3 - 7) | $K_p$ | $35 \cdot 10^3$  | $15 \cdot 10^4$  | $23 \cdot 10^4$  |
| für Glg. (3 - 9) | $K_p$ | $1,1 \cdot 10^3$ | $2,3 \cdot 10^3$ | $4,2 \cdot 10^3$ |

Bei tiefen Temperaturen liegt das Gleichgewicht demnach ganz auf der Seite des  $H_2S$  und  $CO_2$ . Jedoch verläuft die Reaktion bei Temperaturen unter 200°C für technische Zwecke zu langsam ab. Deshalb wird die katalysierte Hydrolyse bei tiefen Temperaturen untersucht.

### 3.2 Literaturübersicht und Theorie

Nach den wenigen Angaben der Literatur muß man annehmen, daß Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf ohne Mitwirkung von Katalysatoren auch bei höheren Temperaturen nur mit mäßiger Geschwindigkeit miteinander reagieren. Nach Bacon, Boe [107] findet zwischen  $CS_2$  und  $H_2O$  - Dampf bis 700°C ohne Katalysator keine Reaktion statt. Klemenc [110] stellt fest, daß selbst  $CS_2$ , das durch elektrische Entladung angeregt ist, beim Zusammentreffen mit Wasserdampf keinerlei meßbare Reaktion zeigt. Bunte und Lorenz [111] finden demgegenüber eine geringe Umsetzung zu  $H_2S$  und  $CO_2$ .

Neumann und Altmann [112] versuchten deshalb die Einstellung des Gleichgewichtes nach Glg. (3 - 2) durch heterogene Katalyse zu beschleunigen. Sie prüften bei ihrem nachfolgend beschriebenen Laborversuch mehrere Gruppen von Kontaksubstanzen, von denen die jeweils geeignetsten für tiefe Temperaturen in Tab. 20 aufgeführt sind.

Zur Untersuchung der  $CS_2$  - Hydrolyse werden Wasserdampf und  $CS_2$  auf die gewünschte Temperatur gebracht und mit bestimmter Geschwindigkeit über die Kontaksubstanz geführt. Dazu wird ein mit  $CS_2$  gefülltes Glasgefäß im Wasserbad auf 20°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten. Ebenso wird ein ähnlich gestaltetes Wassergefäß in einem zweiten Wasserbad

bei 80°C thermostatisiert. Durch beide Gefäße geht ein Stickstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 2 Litern / h. Die Konzentration wird so eingestellt, daß in einer Stunde 23 mMol CS<sub>2</sub> und 58 mMol Wasser, also ein kleiner Überschuß an Wasserdampf, über den, in einem Kontaktrohr der Länge 15 cm und einem Durchmesser von 4 cm, untergebrachten Katalysator geführt werden. Die Verweilzeit ( VWZ ) der Gase im Kontakt-  
raum wird aus den obigen Daten zu ca. 2 min ermittelt. Unter diesen Bedingungen setzen Schwermetalle und Schwermetalloxide bestenfalls 65 % des Schwefels im CS<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S um ( vergl. Kröger [113] , Alkalimetalle 77 %, seltene Erden 81 bis 87 % , eine Mischung aus Magnesiumoxid mit 10 % Thoriumdioxid 98 % wobei das Temperaturoptimum bei ca. 600°C, im letzten Fall bei ca. 350°C liegt. Für die heute in Claus - Anlagen verwendeten Tonerde - Kontakte geben die Autoren bei den o.a. Versuchsbedingungen folgende H<sub>2</sub>S - Ausbeuten an :

|                       |     |      |     |     |     |     |     |
|-----------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temp.                 |     |      |     |     |     |     |     |
| in °C                 | 420 | 462  | 475 | 520 | 550 | 590 | 645 |
| H <sub>2</sub> S in % |     |      |     |     |     |     |     |
| d. Theorie            | 3,7 | 31,7 | 49  | 64  | 67  | 63  | 50  |

Die Katalyse durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auch von Namba, Shiba [114] und Gurwitsch [115] untersucht. Als geeignete Katalysatoren werden auch mit Erdalkalihydroxiden und Alkalicarbonaten imprägnierte Aktivkohlen angegeben, Carter [116] .

Neumann und Altmann erklären die Wirkungsweise der von ihnen untersuchten Katalysatoren so, daß zunächst eine Schwefelung des Katalysators eintritt. Darauf folgt die Hydrolyse, bzw. Zersetzung der Schwefelverbindung durch den Wasserdampf. Diese Regeneration [117] ist aber auf Dauer nur bei sehr hohen Temperaturen und mit immer geringer werdenden Umsatzgraden möglich. Begründet wird die Annahme dadurch, daß in einer bei 420°C benutzten Aluminiumoxid -

Tabelle 20

Kontaktsubstanzen zur heterogen katalytischen Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf nach Neumann und Altmann  
[112]

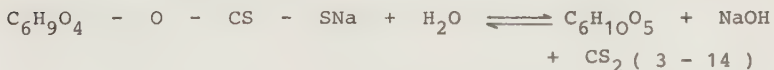
| Gruppe                          |                       | Temp.<br>°C | H <sub>2</sub> S - Ausbeute<br>in % d. Theorie |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|------------------------------------------------|
|                                 | Pt                    | 300         | -                                              |
|                                 |                       | 400         | 30                                             |
| Schwermetalle                   |                       |             |                                                |
|                                 | Au                    | 300         | -                                              |
|                                 |                       | 400         | 20                                             |
| Oxide der Erd-<br>alkalimetalle | MgO                   | 200         | 20                                             |
|                                 |                       | 300         | 60                                             |
|                                 | BaO                   | 300         | 40                                             |
| Oxide der sel-<br>tenen Erden   | CeO <sub>2</sub>      | 100         | 45                                             |
|                                 |                       | 200         | 72                                             |
|                                 | ThO <sub>2</sub>      | 200         | 47                                             |
|                                 |                       | 300         | 80                                             |
|                                 | MgO -                 | 100         | 27                                             |
|                                 | 10 % ThO <sub>2</sub> | 200         | 74                                             |
|                                 | MgO -                 | 200         | 56                                             |
|                                 | 5 % CeO <sub>2</sub>  | 300         | 85                                             |

Die Werte für die Schwefelwasserstoffausbeute gelten für die Verweilzeit des umzusetzenden Gasgemisches im Kontakt-  
raum von 2 Minuten.

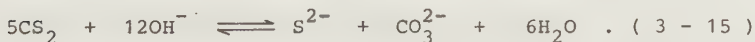
Kontaktmasse 10 % der verwendeten Tonerde in Aluminiumsulfid übergegangen waren. Wie eine Bestimmung ergibt, liegt das Sulfid als  $\text{Al}_2\text{S}_3$  vor, dem 0,72 % kolloidaler Schwefel beigemengt sind. Die erwähnten Metalle und Metalloxide katalysieren demnach die hier behandelten Umsetzungen erheblich, allerdings erst bei relativ hohen Temperaturen. Sie katalysieren aber auch die Entstehung von elementarem Schwefel. Dies ist der größte Nachteil der betrachteten Verfahren, denn die starke Schwefelabscheidung macht den Katalysator sehr schnell unwirksam.

Ein anderer Weg zur Hydrolyse von  $\text{CS}_2$  ist die durch Basen katalysierte Reaktionsführung. So findet Mapstone [118], daß eine Mischung aus gereinigtem Schieferasphalt und  $\text{CS}_2$  beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{S}$  abspaltet. Schieferasphalt besteht hauptsächlich aus Pyridinderivaten, die keinen aktiven Wasserstoff besitzen, so daß Kondensationsreaktionen, wie sie z.B. mit Anilin auftreten ausgeschlossen werden können.

Kenntnisse über die Hydrolyse von  $\text{CS}_2$  bei Anwesenheit von  $\text{OH}^-$  - Radikalen gewinnt man vor allem beim Studium des Cellulose - Xanthogenatzerfalls [119 - 126]. Für den Zerfall des Xanthogenats in wäßriger Lösung wird allgemein die bereits 1835 von Zeise [127] für die einfachen Xanthogensäuren aufgestellte Spaltung in Alkohol und  $\text{CS}_2$  angenommen. Es ergibt sich dafür z.B. die folgende Zerfallsgleichung:



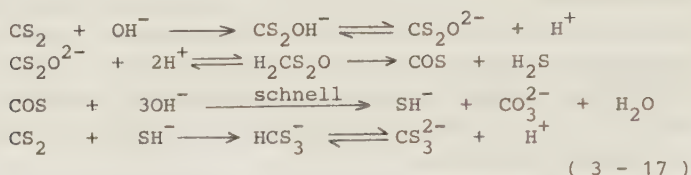
Der freigesetzte Schwefelkohlenstoff reagiert mit Natriumhydroxid nach Leuchs [129] gemäß der Gleichung:



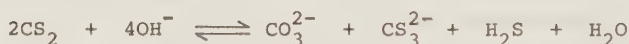
Holmberg [128] gibt für Kaliumhydroxid die folgende Gleichung an:



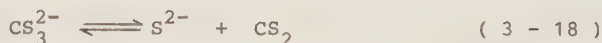
Neuere Untersuchungen von Hovenkamp [130] führen zu folgendem Reaktionsschema:



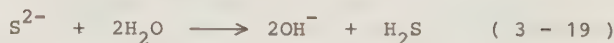
Die absolute Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion mit Hydroxylionen in wäßriger Lösung wird pulsradiolytisch zu  $k = 7,4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt, Roebke u.a. [131]. Das erste Reaktionsprodukt ist das Radikal  $\text{SC(OH)}\dot{\text{S}}$ , das elektrolytisch nach der Glg. (3 - 17) dissoziieren kann [132]. Als Gesamtreaktionsgleichung ergibt sich für das obige Reaktionsschema:



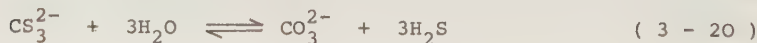
Das gebildete Trithiocarbonat ist in verdünnten alkalischen Lösungen nicht stabil. Tarugi [133] gibt folgende Zerfalls-gleichung an :



gefolgt von der Hydrolyse-reaktion:



Nach Westhoff [134] erfolgt die Umsetzung des gebildeten Trithiocarbonats nach der Gleichung



Nach Geiger [119] verläuft aber diese Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Er findet, daß eine Lösung, die an  $\text{NaOH}$  1n und an  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  0,5n ist, nach drei Wochen noch denselben Jodtiter hat und mit Bleiacetat nach dieser Zeit kein Sulfid nachweisbar ist.

### 3.3 Apparativer Aufbau und experimentelle Vorgehensweise

Für die experimentellen Untersuchungen wird die in Abb. 43 schematisch dargestellte Apparatur verwendet.

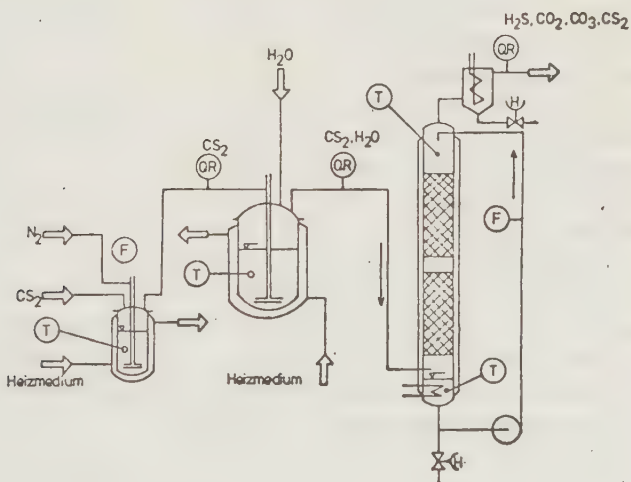


Abb. 43: Hydrolyseapparatur

Ein Stickstoffstrom ( 2,8 l/h ) wird zunächst über einen Be-  
gasungsrührer in ein temperiertes  $\text{CS}_2$  - Vorratsgefäß (  $t = 37^\circ\text{C}$  )  
eingeleitet. Dadurch wird ein Gasstrom von ca. 4,2  
l/h mit einer  $\text{CS}_2$  - Konzentration von ca. 30 Vol. - % er-

zeugt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt gaschromatographisch. Das Gasgemisch wird anschließend mit Wasserdampf bei  $89^{\circ}\text{C}$  beaufschlagt, dabei resultiert ein Gesamtgasstrom von ca. 5,5 l/h, mit einem Wassergehalt von 0,4 g/l, entsprechend einem 25 %igen Überschuß an Wasserdampf, bezogen auf die theoretisch benötigte Menge. Unter Berücksichtigung der Aufheizung des Gasgemisches im Kolonnensumpf (  $t = 120^{\circ}\text{C}$  ) wird die Berieselungsmenge am Flutpunkt nach der von Mersmann vorgeschlagenen Methode ( Kap. 2.3.2 ) zu 40 l/h abgeschätzt. Dazu werden folgende Daten verwendet:

|                                                               |                                  |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Gasdurchsatz bei $120^{\circ}\text{C}$                        | $D'' = 6 \text{ l/h}$            |
| Höhe der Füllkörperschicht                                    | $H = 50 \text{ cm}$              |
| Säulendurchmesser, innen                                      | $d = 5 \text{ cm}$               |
| Füllkörperabmessung                                           | $d_p = 0,5 \text{ cm}$           |
| Relatives Lückenvolumen                                       | $\epsilon = 0,55$                |
| Hydraulischer Durchmesser, Raschigring                        | $d'_p = 2,54 \text{ mm}$         |
| Viskosität des Gases bei $120^{\circ}\text{C}$ ( Stickstoff ) | $\mu = 7,5 \text{ kg/mh}$        |
| Dichte des Gases bei $120^{\circ}\text{C}$ ( Stickstoff )     | $\rho_g = 0,8687 \text{ kg/m}^3$ |

Bei der Untersuchung der Hydrolyse von Kohlenoxisulfid wird das COS ( Reinheit 98 % neben  $\text{CO}_2$  ) aus einem Druckbehälter ( Lieferfirma : Air Products GmbH, Stuttgart ) unmittelbar vor dem Wasserdampfzeuger zugeführt.

### 3.4 Experimentelle Ergebnisse

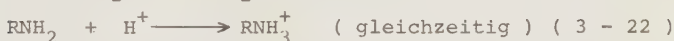
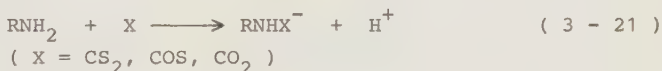
Da außer den Alkalien als basisch wirkende Stoffe auch primäre und sekundäre Amine, stickstoffhaltige Heterocyclen, wie Pyridin und dessen Derivate, als auch als Brönsted - Basen reagierende Anionen in Frage kommen, werden eine Reihe von Verbindungen dieser Stoffgruppen auf ihre katalytische Wirk-

samkeit bei der Hydrolyse von COS bzw. CS<sub>2</sub> untersucht.

### 3.4.1 Die Reaktion zwischen COS bzw. CS<sub>2</sub> mit Aminen

Die Stoffeigenschaften der untersuchten Amine sind in Tab. 21 zusammengefaßt. Die Amine Nr. 1 - 8 werden als 1 m Lösungen, die Amine Nr. 9 - 17 als 10 Gew. - %ige Lösungen eingesetzt. Eine direkte Verwendung der reinen Amine ist nicht möglich, da die Verbindungen entweder zu flüchtig sind, bzw. beim Reaktionsverlauf immer zähflüssiger werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß COS, CS<sub>2</sub> aber auch CO<sub>2</sub> mit Aminen, wie aus der Chemie bekannt und in Glg. ( 3 - 21 ) für ein primäres Amin dargestellt, reagieren.



Die Absorptionsfähigkeit wird dabei sowohl vom pK - Wert der Amine, als auch von sterischen Faktoren beeinflusst. Bei der hydrolytischen Spaltung der Addukte CS<sub>2</sub> - Amin, bzw. COS - Amin wird H<sub>2</sub>S ( COS ) und CO<sub>2</sub> gebildet, wobei die Reaktionsprodukte ebenfalls von den Aminen absorbiert werden. Die Versuche werden bei 120°C durchgeführt, dabei gasen die leichtflüchtigen Amine ( Nr. 1 - 5 ) aus der Lösung aus, die Alkanolamine ( Nr. 6 - 8 ) scheiden nach geraumer Zeit einen teerartigen Bodensatz aus. Die Polyalkylenpolyamine ( Nr. 9 - 17 ) zeigen alle das am Beispiel des Tetrapropylenpentamin ( Tab. 22 ) wiedergegebene Verhalten. Nach ca. 4 h Versuchsdauer ( VD ) werden mehr als 80 % der stöchiometrisch zu erwartenden H<sub>2</sub>S - Menge am Gasaustritt gemessen, während das simultan gebildete CO<sub>2</sub>, vermutlich unter Bildung von stabilen Carbonaten, das intermediär gebildete COS unter Bildung von Thiocarbonaten, absorbiert wird. Tatsächlich

Tab. 21 Stoffeigenschaften der untersuchten Amine

| Lfd. Nr. | Amin                                         | $pK_{Am}^{+}$<br>25°C | Kp / Fp<br>°C      | Molgewicht<br>g / Mol | Dichte<br>g / cm <sup>3</sup> | Viskosität<br>mPas 25°C |
|----------|----------------------------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1        | Ethylamin                                    | 10,63                 | 16,6               | 45,08                 |                               |                         |
| 2        | Diethylamin                                  | 10,93                 | 56,3               | 73,14                 | 0,7045 <sup>25</sup>          |                         |
| 3        | n - Butylamin                                | 10,6                  | 77,8               | 73,14                 | 0,7390 <sup>25</sup>          |                         |
| 4        | iso - Butylamin                              | 10,4                  | 68,0               | 73,14                 |                               |                         |
| 5        | sec - Butylamin                              | 10,6                  | 66,0               | 73,14                 | 0,7270 <sup>16,7</sup>        |                         |
| 6        | Ethanolamin                                  | 9,5                   | 168,5              | 61,8                  | 1,0100 <sup>27</sup>          |                         |
| 7        | Diethanolamin                                | 8,9                   | 270                | 105,14                | 1,0970 <sup>20</sup>          |                         |
| 8        | Diisopropylamin                              | 9,5                   | 46                 | 133,19                |                               |                         |
| 9        | 3-(2-Aminoethyl) -<br>aminopropylamin        |                       | -10                |                       | 0,94 <sup>20</sup>            | 8,5                     |
| 10       | Triethylentetramin                           |                       | 100                |                       |                               |                         |
| 11       | N,N'-Bis- (3-amino-<br>propyl)ethylendiamin  |                       | -1,5               |                       | 0,95 <sup>20</sup>            | 28                      |
| 12       | Tetraäthylpentamin                           |                       | 120 <sub>O,3</sub> | 189,3                 | 1,02 <sup>18</sup>            |                         |
| 13       | 4,7,11-Triazatetra-<br>decan-1,14-diamin     |                       | -50                |                       | 0,97 <sup>20</sup>            | 120                     |
| 14       | Tripropylentetramin                          |                       | 130                | 188,3                 | 0,95 <sup>20</sup>            |                         |
| 15       | Tetrapropylpentamin                          |                       | 170 <sub>O,3</sub> | 245,4                 | 0,96 <sup>20</sup>            |                         |
| 16       | 4,8,11,15-tetraocta-<br>decan- 1-1,18-diamin |                       | -52                |                       | 0,97 <sup>20</sup>            | 180                     |
| 17       | 4,8,12,16-Tetranona-<br>decan-1,19-diamin    |                       | -10                |                       | 0,96 <sup>20</sup>            | 170                     |

Tab. 22 Die Hydrolyse von COS bzw. CS<sub>2</sub> in PEG 400 bei Anwesenheit von Aminen

| Lfd.<br>Nr.<br>n.Tab.21 | VD<br>h       | Eingang              |              | Konzentration ( Vol. - % ) |                    |                 | Ausgang      | pH - Wert        |
|-------------------------|---------------|----------------------|--------------|----------------------------|--------------------|-----------------|--------------|------------------|
|                         |               | CS <sub>2</sub>      | COS          | CS <sub>2</sub>            | H <sub>2</sub> S   | CO <sub>2</sub> |              |                  |
| 1                       | 0,2<br>4      | 30,2<br>30,0         |              | 7<br>28,3                  |                    |                 |              | 11<br>7          |
| 2                       | 0,2<br>4      | 27,8<br>29,2         |              | 4<br>29,0                  |                    |                 |              | 11<br>6 - 7      |
| 3                       | 0,2<br>4      | 27,3<br>27,4         |              | 3<br>27,0                  | 0,08               |                 | 0,01         | 10<br>6 - 7      |
| 3                       | 0,2<br>4      |                      | 15,7<br>15,7 |                            | 0,2                |                 | 4,07<br>14,8 | 11<br>7          |
| 4                       | 0,2<br>4      | 28,7<br>27,8         |              | 2,2<br>26,4                | 0,1                |                 | 0,01         | 10<br>6 - 7      |
| 5                       | 0,2<br>4      | 27,3<br>27,4         |              | 7<br>27,2                  | 0,04               |                 |              | 10<br>6 - 7      |
| 5                       | 0,2<br>4      |                      | 17,2<br>17,2 |                            |                    |                 | 11,4<br>17   | 10<br>7          |
| 6                       | 0,2<br>4<br>8 | 30,2<br>30,0<br>30,2 |              | 13,2<br>15,7<br>19         | 0,2<br>0,4         | 0,03            |              | 9 - 10<br>9<br>9 |
| 7                       | 0,2<br>4<br>8 | 30,0<br>30,0<br>30,0 |              | 17,8<br>18,1<br>19,7       | 0,07<br>0,1<br>0,1 |                 | 0,04         | 9<br>9<br>9      |

Tab. 22 Fortsetzung

| Lfd.<br>Nr.                             | VD<br>h | Konzentration ( Vol. - % ) |      |                             |                 | pH - Wert |
|-----------------------------------------|---------|----------------------------|------|-----------------------------|-----------------|-----------|
|                                         |         | Eingang<br>CS <sub>2</sub> | COS  | Ausgang<br>H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> |           |
| 8                                       | 0,2     | 24,7                       | 19,0 |                             |                 | 9         |
|                                         | 4       | 25,0                       | 19,8 |                             |                 | 7 - 8     |
| Tetrapropylenpentamin / CS <sub>2</sub> |         |                            |      |                             |                 |           |
|                                         | 0,2     | 29,0                       |      | 37,7                        | 0,8             | 8         |
|                                         | 4       | 29,3                       |      | 49,4                        | 0,83            | 7 - 8     |
|                                         | 8       | 29,3                       | 3,0  | 24,9                        | 0,85            | 7 - 8     |
|                                         | 16      | 29,0                       | 8,8  | 14,5                        | 0,77            | 7         |
|                                         | 32      | 29,7                       | 18,8 | 5,9                         | 0,75            | 7         |
|                                         | 64      | 29,3                       | 19,4 | 2,8                         | 0,36            | 6 - 7     |
| Tetrapropylenpentamin / COS             |         |                            |      |                             |                 |           |
|                                         | 0,2     |                            | 6,4  |                             |                 | 8         |
|                                         | 20      |                            | 6,0  | 0,36                        | 0,64            | 8         |
|                                         | 40      |                            | 6,0  |                             | 0,58            | 7         |
|                                         |         |                            |      |                             | 1,7             |           |
|                                         |         |                            |      |                             | 3,4             |           |

Der angegebene pH - Wert des Kontaktmediums bezieht sich auf die colorimetrische Anzeige eines angefeuchteten Indikatorstäbchens ( Merck, Art. Nr. 9533 ).

kann beim Ansäuern der Lösung im Gasaustritt verstärkt COS und  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden. Bei längerer Versuchsdauer wird auf Grund der ablaufenden Kondensationsreaktionen die Absorptionsfähigkeit der Amine für  $\text{CS}_2$  und COS geringer, so daß sie in einem kontinuierlichen Verfahren regeneriert und/oder erneuert werden müssen. Dieses Verhalten kann durch Zugabe von Neutralsalzen ( z.B. NaCl ), sowie durch Schwermetallionen ( z.B.  $\text{Cr}^{3+}$  -,  $\text{Mn}^{2+}$  - Aminkomplexen ) nicht beeinflusst werden.

#### 3.4.2 Die Reaktion von $\text{CS}_2$ mit heterocyclischen Stickstoffverbindungen

Zur Untersuchung kommen Lösungen der in Tab. 23 aufgeführten Heterocyclen in Polyethylenglykol 400 in einer Konzentration von 10 Gew. - %. Dabei wird die von Mapstone [ 118 ] gemachte Beobachtung der katalytischen Wirksamkeit von Pyridin und dessen Derivate auf die Hydrolysereaktion von  $\text{CS}_2$  bestätigt. Allerdings verläuft die Reaktion nur mit geringem Umsatz.

Durch Zugabe von Neutralsalzen und Schwermetallkomplexen, wie z.B. Kryptaten, EDTA - verbindungen und Acetylacetonaten des Co, Mn, Cr, Ni und Fe kann keine Steigerung des Umsatzes erreicht werden. Die Substanzen mit einer  $\text{>N} - \text{H}$  - Gruppierung zeigen, bezüglich Kondensationsreaktionen und Verringerung der Absorptionsfähigkeit während der Versuchsdauer, das bei den Aminen ( Kap. 3.4.1 ) beschriebene Verhalten.

#### 3.4.3 Die Hydrolyse von $\text{CS}_2$ in Alkalihydroxidlösungen

Nach neueren Forschungsergebnissen [ 130 ] kann davon ausgegangen werden, daß der in Alkalihydroxidlösungen in geringem Maße ( $\sim 10^{-2}$  mol/l ) lösliche Schwefelkohlenstoff nach Glg. ( 3 - 17 ) hydrolytisch gespalten wird. Dies kann

Tab. 23 Untersuchte heterocyclische Stickstoffverbindungen

| Verbindung<br>10 Gew. - % in PEG 400      | pH  | VD<br>h | Eingang<br>CS <sub>2</sub> | Konzentration ( Vol. - % ) |                             |                 |      |
|-------------------------------------------|-----|---------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|------|
|                                           |     |         |                            | CS <sub>2</sub>            | Ausgang<br>H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> | COS  |
| Pyridin                                   | 5   | 0,2     | 20,6                       | 15,0                       | 0,5                         | 1,13            | 0,24 |
|                                           | 5   | 20      | 19,2                       | 17,7                       | 0,3                         | 0,55            | 0,17 |
| 2 - Fluorpyridin                          | 5   | 0,2/20  | 20                         | 20                         |                             |                 |      |
| 2 - Hydroxypyridin                        | 5   | 0,2     | 20,0                       | 19,6                       | 0,1                         | 0,13            |      |
|                                           | 5   | 20      | 18,3                       | 17,9                       | 0,9                         | 0,11            | 0,02 |
| 2 - Mercaptopyridin                       | 5   | 0,2     | 19,2                       | 19,0                       | 0,2                         | 1,0             |      |
|                                           | 5   | 20      | 19,0                       | 19,0                       | 0,01                        |                 |      |
| 2-(2-Hydroxyäthyl)-pyridin                | 6   | 0,2     | 24,6                       | 23,1                       | 0,08                        | 0,09            | 0,04 |
|                                           |     | 20      | 19,4                       | 19,0                       | 0,01                        | 0,04            |      |
| 5-Äthyl-2-methyl-pyridin                  | 5,5 | 0,2     | 24,2                       | 23,6                       | 0,08                        | 0,04            | 0,03 |
|                                           |     | 20      | 22,0                       | 21,9                       | 0,05                        |                 |      |
| 3-Hydroxy-2(hydroxymethyl)-6methylpyridin | 6   | 0,2/20  | 20                         | 20                         |                             |                 |      |
| Pyridincarbonsäure - 2                    | 5   | 0,2     | 18,9                       | 18,6                       | 0,18                        |                 |      |
|                                           |     | 20      | 20                         | 19,9                       | 0,06                        |                 |      |
| Pyridincarbonsäure - 3                    | 5   | 0,2/20  | 20                         | 20                         |                             |                 |      |
| Pyridindicarbonsäure - 2,3                | 5   | 0,2     | 20,6                       | 19,9                       | 0,1                         | 0,09            |      |
|                                           | 6   | 20      | 18,5                       | 18,4                       | 0,06                        |                 |      |

Tab. 23 Fortsetzung

| Verbindung<br>10 Gew. - % in PEG 400 | pH  | VD<br>h   | Eingang         |                 | Konzentration ( Vol. - % ) |                 |                  |                     |
|--------------------------------------|-----|-----------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|------------------|---------------------|
|                                      |     |           | CS <sub>2</sub> | CS <sub>2</sub> | Ausgang                    | CS <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> COS |
| Pyridincarbonsäure - 2,6             | 6   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| Pyridinsulfonsäure                   | 6   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| 3-Pyridyllessigsäure                 | 6   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| Boran-Pyridin-Komplex                | 6   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| Pyridin-N-oxid                       | 5   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| Pyridazin                            | 5,5 | 0,2<br>20 | 20,9<br>19,4    | 19,0<br>19,2    | 0,145<br>0,06              |                 |                  | 0,08<br>0,03        |
| Pyrazin                              | 5   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| 2-Mercaptopyrimidin                  | 6   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| Piperidin Kp 106°C                   | 8   | 0,2       | 19,07           | 12,8            | 4,3                        |                 |                  |                     |
|                                      | 8   | 4         | 19,5            | 19,0            | 0,01                       |                 |                  | 0,04                |
| Piperazin Kp 145°C                   | 10  | 0,2       | 19,9            | 10,4            | 3,7                        |                 |                  | 0,02                |
|                                      | 8   | 4         | 19,4            | 19,1            | 0,08                       |                 |                  |                     |
| 4-Hydroxychinaldin                   | 5   | 0,2/20    | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |
| 4-Hydroxychinazolin                  | 5   | 0,2       | 20              | 20              |                            | 20              |                  |                     |

Tab. 23 Fortsetzung

| Verbindung<br>10 Gew. - % in PEG | pH | VD<br>h | Konzentration ( Vol. - % ) |  |                 |                 |
|----------------------------------|----|---------|----------------------------|--|-----------------|-----------------|
|                                  |    |         | Eingang                    |  | Ausgang         |                 |
|                                  |    |         | CS <sub>2</sub>            |  | CS <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
| Purin                            | 4  | 0,2     |                            |  |                 |                 |
|                                  | 4  | 20      | 19,2                       |  | 7,3             | 0,12            |
| 2-Mercapto-1-methylimidazol      |    |         | 19,8                       |  | 17,9            | 0,07            |
|                                  | 5  | 0,2/20  | 20                         |  | 20              |                 |
| Pyrrolidin Kp 88°C               | 11 | 0,2     | 24,6                       |  | 7,9             | 1,38            |
|                                  | 8  | 4       | 24,4                       |  | 22,0            |                 |

| Zeit | Beulien $\epsilon = 1550 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$<br>$\lambda = 295 \text{ nm}$ |                    | PVC: $\epsilon = 10.500 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$<br>$\lambda = 270 \text{ nm}$ |                    | Trichloroacetat: $\epsilon = 10.500 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$<br>$\lambda = 336 \text{ nm}$ |                    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
|      | $\epsilon (-)$                                                                        | $C (\text{mol/l})$ | $\epsilon (-)$                                                                       | $C (\text{mol/l})$ | $\epsilon (-)$                                                                                   | $C (\text{mol/l})$ |
| 4    | 0,155                                                                                 | 100,00             | 0,470                                                                                | 44,76              | 0,005                                                                                            | 0,270              |
| 11   | 0,345                                                                                 | 222,36             | 0,956                                                                                | 95,05              | 0,022                                                                                            | 1,190              |
| 20   | 0,510                                                                                 | 379,03             | 1,343                                                                                | 127,90             | 0,048                                                                                            | 2,350              |
| 30   | 0,593                                                                                 | 562,56             | 1,455                                                                                | 159,32             | 0,066                                                                                            | 3,68               |
| 40   | 0,643                                                                                 | 644,04             | 1,452                                                                                | 156,28             | 0,079                                                                                            | 4,22               |
| 50   | 0,669                                                                                 | 631,61             | 1,370                                                                                | 130,48             | 0,083                                                                                            | 4,49               |
| 60   | 0,679                                                                                 | 630,06             | 1,264                                                                                | 120,36             | 0,084                                                                                            | 4,54               |
| 75   | 0,656                                                                                 | 630,32             | 1,090                                                                                | 103,81             | 0,086                                                                                            | 4,63               |
| 90   | 0,700                                                                                 | 651,61             | 0,928                                                                                | 88,36              | 0,087                                                                                            | 4,70               |
| 105  | 0,700                                                                                 | 651,61             | 0,780                                                                                | 74,29              | 0,087                                                                                            | 4,70               |
| 120  | 0,700                                                                                 | 651,61             | 0,656                                                                                | 62,67              | 0,087                                                                                            | 4,70               |
| 145  | 0,700                                                                                 | 651,61             | 0,394                                                                                | 37,52              | 0,087                                                                                            | 4,70               |

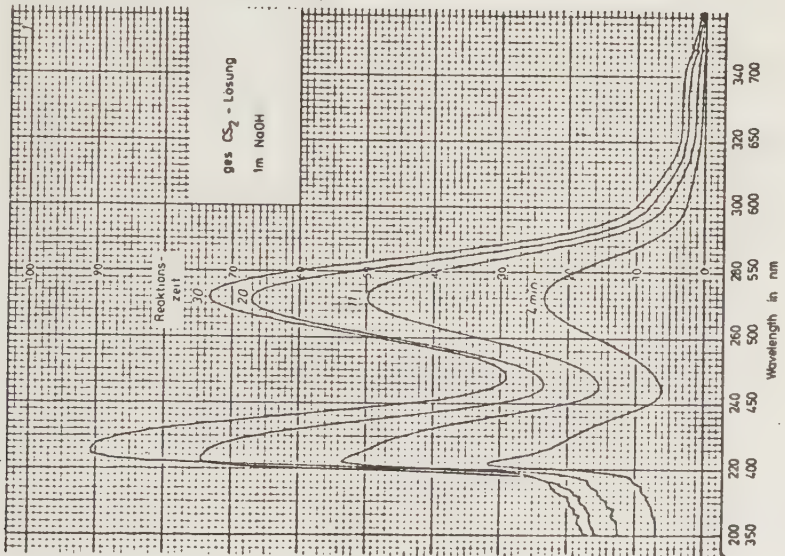


Abb. 4: Reaktionsprodukte der Hydrolyse einer bei  $21^\circ\text{C}$  gesättigten  $\text{CS}_2$ -Lösung in 1m NaOH

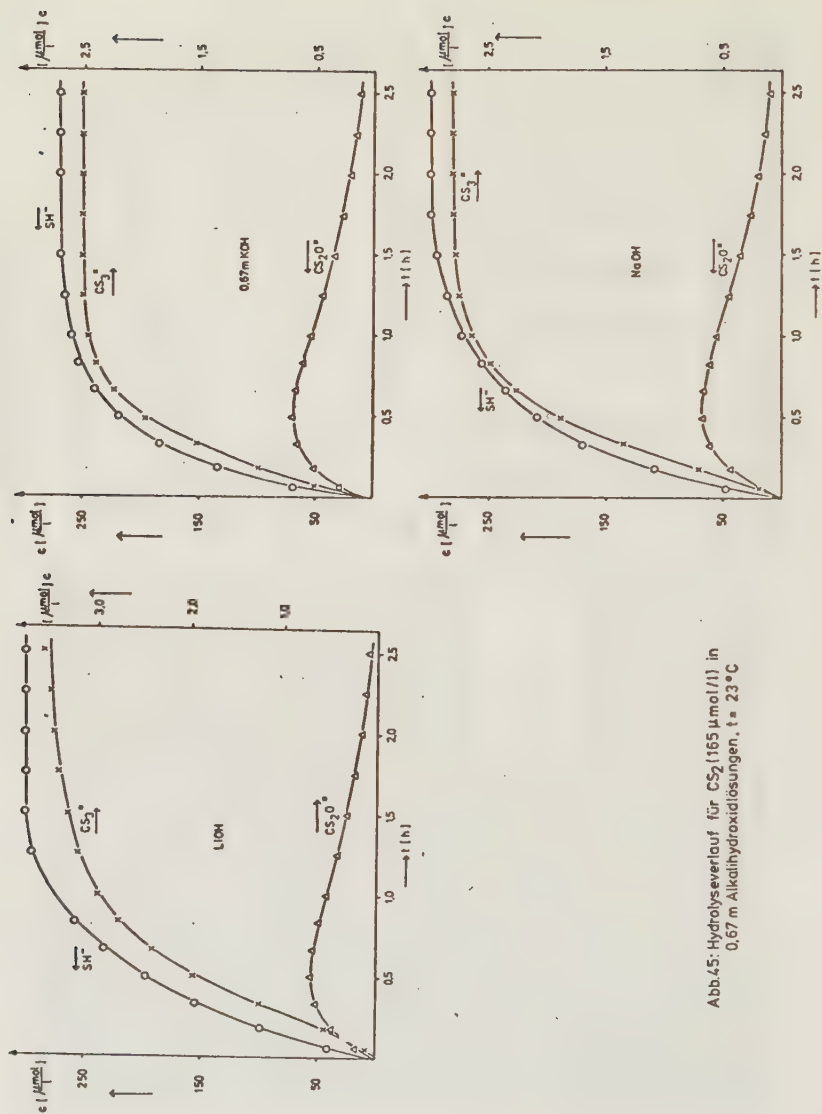


Abb. 45: Hydrolyseverlauf für  $CS_2$  ( $165 \mu\text{mol/l}$ ) in  $0,67 \text{ m}$  Alkalihydroxidlösungen,  $t = 23^\circ\text{C}$

durch UV-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes bei Raumtemperatur ( s. Abb. 44 ) bestätigt werden. Als Analysengerät dient ein Spektralphotometer, Modell 25, Beckmann, München. Zur quantitativen Auswertung der Spektren werden Eichkurven für die Reaktionsprodukte erstellt. Die ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten stimmen gut mit den von Hovenkamp [130] angegebenen Werten überein und sind in Tab. 24 wiedergegeben.

Tab. 24 Molare Extinktionskoeffizienten

| Ion                        | Wellenlänge ( nm ) | $\epsilon$ ( l/molcm ) |
|----------------------------|--------------------|------------------------|
| $\text{SH}^-$              | 250                | 1700                   |
| $\text{CS}_3^{2-}$         | 336                | 18430                  |
| $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$ | 272                | 10500                  |

In Abb. 45 ist der Hydrolyseverlauf für  $165 \mu\text{mol/l CS}_2$  in 0,67 m Lösungen von Lithium-, Kalium- und Natriumhydroxid wiedergegeben. Die dazu gehörenden Meßwerte sind in den Tabellen 4 - 6 des Anhanges erfaßt. Wie aus den graphischen Darstellungen zu ersehen ist, stimmt der Hydrolyseverlauf für die versiedenen Laugen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Danach scheint ein merklicher Einfluß der Kationen auf den Reaktionsverlauf nicht vorhanden zu sein, so daß der nach den Angaben von Holmberg [128] und Leuchs [129] zu erwartende unterschiedliche Hydrolyseverlauf in Kalium- und Natriumhydroxidlösungen ( vergl. Glg. ( 3 - 15 ) und ( 3 - 16 ) ) ausgeschlossen werden kann.

Stark beeinflußt wird dagegen der Reaktionsverlauf von der Konzentration der Hydroxylionen und der Reaktionstemperatur. Die hierzu erhaltenen Untersuchungsergebnisse werden nachfolgend diskutiert.

### 3.4.3.1 Hydrolyseverlauf in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration

Der Hydrolyseverlauf in Kaliumhydroxidlösungen verschiedener Konzentration wird bei Anwesenheit von  $165 \mu\text{mol CS}_2 / \text{l}$  untersucht. Aus den Untersuchungen zeigt sich, wie aus Abb. 46 ( Tab. 6 - 9 des Anhanges ) ersichtlich, daß bei einer Reaktionstemperatur von  $23^\circ\text{C}$  die Bildung von Sulfid, aber auch der Zwischenprodukte Di- und Trithiocarbonat mit steigender Laugenkonzentration zunimmt.

#### 3.4.3.1.1 Die Zerfallskonstanten des Dithiocarbonats in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration

Das Zwischenprodukt Dithiocarbonat (  $\text{CS}_2 \text{O}^{2-}$  ) ist eine instabile Verbindung. Jedoch beträgt bei Raumtemperatur die mittlere Lebensdauer in 0,6 m NaOH etwa 0,5 h, in 5,6 m NaOH dagegen etwa 50 h. Die Zersetzungskonstanten von  $\text{CS}_2 \text{O}^{2-}$  sind also stark von der Konzentration der  $\text{OH}^-$  - Ionen abhängig. Ausgehend von einer Stammlösung werden für sieben Laugenkonzentrationen die Zerfallskonstanten bestimmt. Die Zerfallsreaktion läßt sich als eine Reaktion 1. Ordnung darstellen:

$$\frac{d [\text{CS}_2 \text{O}^{2-}]}{dt} = -k [\text{CS}_2 \text{O}^{2-}]. \quad ( 3 - 23 )$$

Die Meßergebnisse sind im Anhang ( Tab. 10, Abb. 11 ) wiedergegeben und werden nach der sog. Integralmethode graphisch aufgetragen (  $\ln c_{\text{CS}_2 \text{O}^{2-}}$  gegen  $t$  ), aus der Geradensteigung wird  $k$  bestimmt. Die so ermittelten Zerfallskonstanten sind in Tab. 25 aufgeführt und in Abb. 47 graphisch dargestellt.

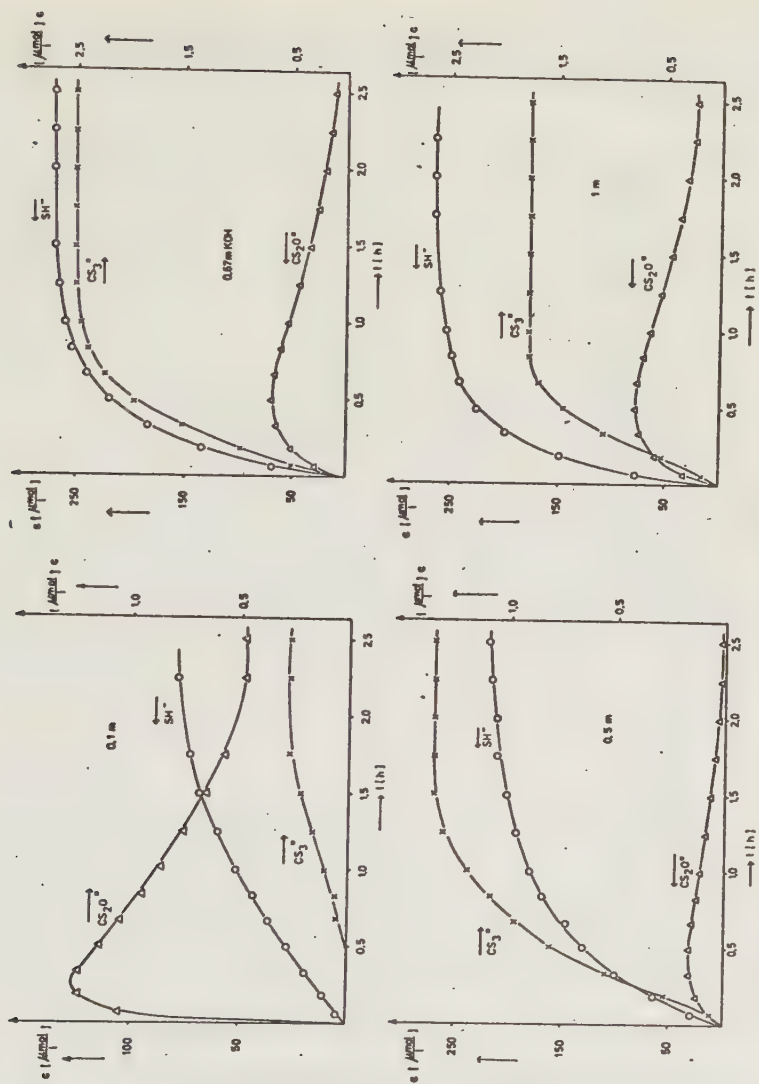


Abb.46: Hydrolyse von  $165 \mu\text{mol CS}_2$  in Kaliumhydroxidlösungen,  $t = 23^\circ\text{C}$

Tab. 25

Zerfallskonstanten von  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration

| $c_{\text{NaOH}}$<br>mol/l | $k_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$<br>$\text{h}^{-1}$ | $t = 25^\circ\text{C}$ |
|----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|
| 0,72                       | 1,272                                             |                        |
| 0,9                        | 1,164                                             |                        |
| 1,35                       | 0,432                                             |                        |
| 2,25                       | 0,1944                                            |                        |
| 3,15                       | $7,2 \cdot 10^{-2}$                               |                        |
| 4,05                       | $2,6 \cdot 10^{-2}$                               |                        |
| 4,95                       | $1,8 \cdot 10^{-2}$                               |                        |

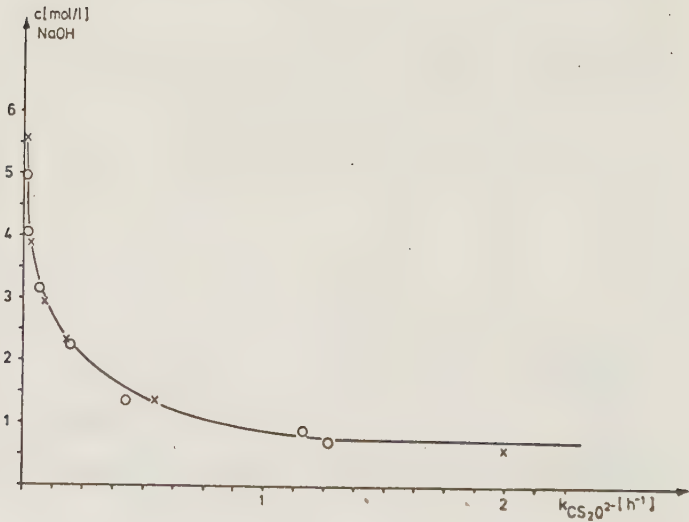


Abb47: Zerfallskonstanten von  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$   $t = 25^\circ\text{C}$

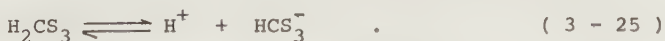
### 3.4.3.1.2 Die Zerfallskonstanten des Trithiocarbonats in Abhängigkeit vom pH - Wert

Das Zwischenprodukt Trithiocarbonat ( $\text{CS}_3^{2-}$ ) ist bei Raumtemperatur in stark alkalischen Lösungen stabil. Erst in weniger alkalischen Lösungen bzw. in saurem Milieu ist der Zerfall spektralphotometrisch verfolgbar. Zur Ermittlung der Zerfallskonstanten wird eine  $\text{CS}_3^{2-}$  - Stammlösung hergestellt. Dazu wird einer 0,2 n NaOH - Lösung ein Überschuß an  $\text{CS}_2$  zugemischt. Nach ca. 4 - 5 Stunden hat sich in der wäßrigen Phase eine genügend hohe Konzentration an  $\text{CS}_3^{2-}$  eingestellt, so daß der überschüssige Schwefelkohlenstoff abgetrennt werden kann. Von dieser  $\text{CS}_3^{2-}$  - Lösung werden jeweils 25 µl den Puffer - bzw. Säurelösungen hinzugefügt. Die Zersetzung wird durch Zugabe von 0,5 n NaOH gestoppt und die verbliebene  $\text{CS}_3^{2-}$  - Konzentration aus der Extinktion bei 336 nm bestimmt. Die Meßergebnisse bei 20°C sind in Tab. 11 des Anhanges wiedergegeben. Die graphischen Darstellungen ( $\ln c$  gegen  $t$ ) sind im Anhang in Abb. 12 aufgeführt. Die Zerfallsreaktion läßt sich als eine Reaktion 1. Ordnung darstellen :

$$\frac{d [\text{CS}_3^{2-}]}{dt} = -k [\text{CS}_3^{2-}] \quad (3 - 24)$$

Die ermittelten Zerfallskonstanten für die untersuchten 4 Puffer- und 2 Säurelösungen sind in Tab. 26 erfaßt und in Abb. 48 graphisch aufgetragen.

Zwischen pH 3 bis 5 wird ein Maximum durchlaufen. Im stark sauren Milieu nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $\text{CS}_3^{2-}$  wieder stark ab. Hierfür gilt folgendes Gleichgewicht:



Dagegen gilt für schwächer saure bzw. alkalische Lösungen die Gleichung:



Tab. 26 Zerfallskonstanten von  $\text{CS}_3^{2-}$  in Abhängigkeit vom pH - Wert

| Puffer / Säure                                   | pH - Wert | Zerfalls-<br>konstante, $\text{h}^{-1}$ |
|--------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------|
| 4,4 m HCl                                        | - 0,64    | 17,6                                    |
| 1 m HCl                                          | 0         | 106                                     |
| NaCl/NaOH                                        | 3         | 186                                     |
| Citronensäure                                    |           |                                         |
| Citronensäure/<br>NaOH                           | 5         | 180                                     |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ | 7         | 72                                      |
| Borax/NaOH                                       | 10        | 0,2                                     |

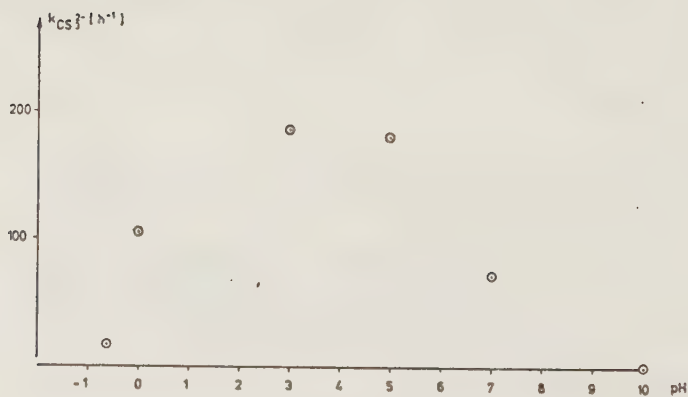


Abb.48: Zerfallskonstanten von  $\text{CS}_3^{2-}$  in Abhängigkeit vom  
pH - Wert.

Die Trithiokohlensäure (  $\text{H}_2\text{CS}_3$  ) und das Trithiocarbonat (  $\text{CS}_3^{2-}$  ) sind wesentlich stabiler als das Hydrogencarbonat (  $\text{HCS}_3^-$  ). In den stark sauren Lösungen ( 4,4 m HCl, 1 m HCl ) liegt vorwiegend die Trithiokohlensäure, in der stark alkalischen ( pH 10 ) das Trithiocarbonat (  $\text{CS}_3^{2-}$  ) vor. Lediglich im pH - Bereich zwischen 3 und 7 liegt zu über 99% das Hydrogencarbonat (  $\text{HCS}_3^-$  ) vor. Hierin ist die Erklärung für die kleinen Zerfallsgeschwindigkeiten im sehr sauren bzw. alkalischen Milieu zu suchen.

#### 3.4.3.2 Das Auftreten von Zwischenverbindungen bei der Hydrolyse von $\text{CS}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Es werden Spektren zum Hydrolyseverlauf in NaOH bei 17, 25, 35, 50 und 80°C aufgenommen. Die Anfangskonzentration an  $\text{CS}_2$  beträgt 500  $\mu\text{mol/l}$ , die der Natronlauge 0,167 mol/l. Die Meßergebnisse sind im Anhang ( Tab. 12 ) wiedergegeben und in Abb. 49 graphisch dargestellt. Folgende Beobachtungen werden gemacht:

##### Hydrolyseverlauf bei 17°C

Es wird nur eine Komponente gebildet, nämlich Dithiocarbonat. Eine Induktionsperiode ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht feststellbar.

##### Hydrolyseverlauf bei 25°C

Neben  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  treten jetzt  $\text{SH}^-$  und  $\text{CS}_3^{2-}$  in Erscheinung. Die Dithiocarbonatkonzentration erreicht zwischen 15 und 20 min ein ausgeprägtes Maximum.

##### Hydrolyseverlauf bei 35°C

Es wird vorzugsweise  $\text{SH}^-$  und  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  gebildet. Die Bildung von  $\text{CS}_3^{2-}$  kann nicht mehr erfaßt werden. Das Maximum im Konzentrationsverlauf des  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  verschiebt sich zu kürzeren Zeiten, zwischen 5 und 10 Minuten, hin. Die auftretenden Konzentrationen sind geringer als bei 25°C.

##### Hydrolyseverlauf bei 50°C

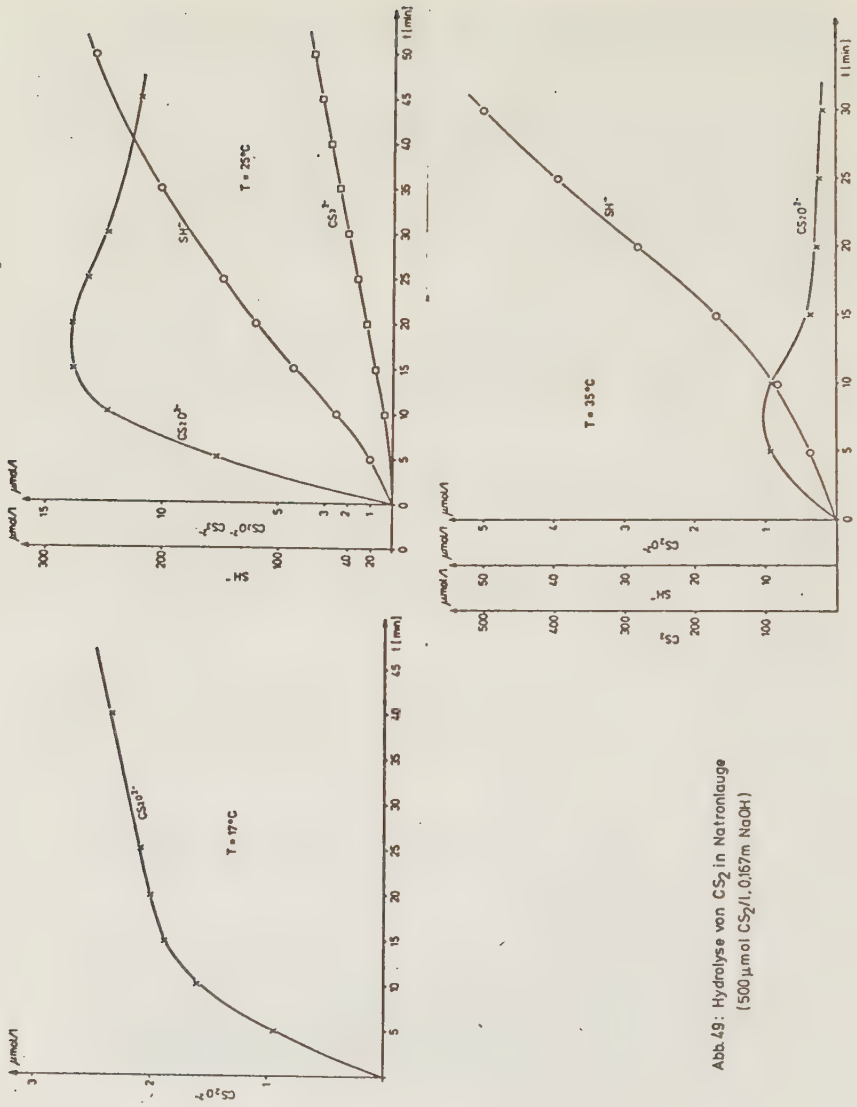
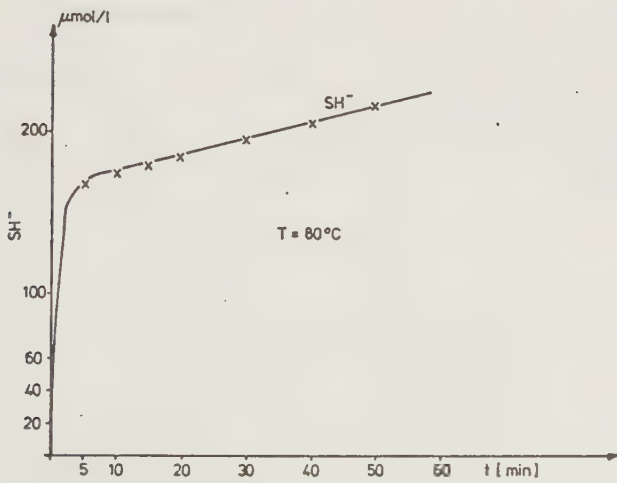
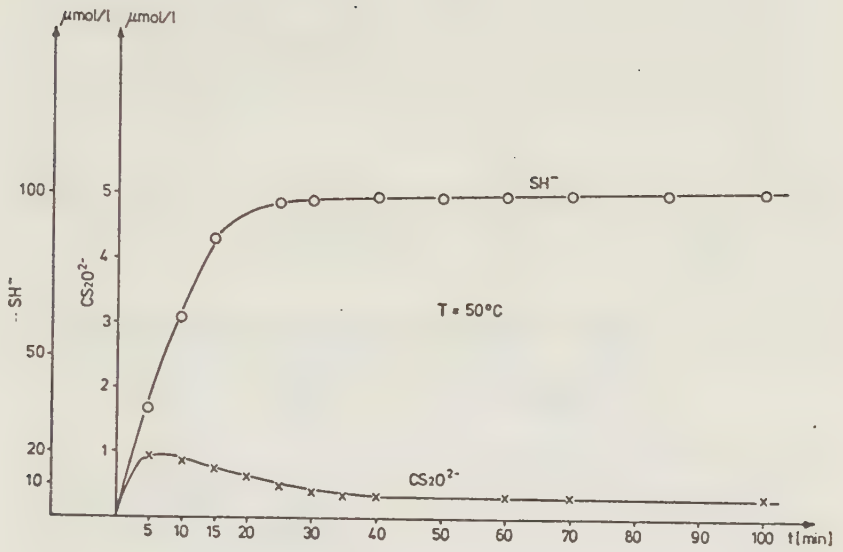


Abb. 49: Hydrolyse von  $\text{CS}_2$  in Natronlauge  
( $500 \mu\text{mol CS}_2/\text{l}$ ,  $0.167 \text{m NaOH}$ )

Abb. 49 Fortsetzung



Wiederum vorzugsweise Bildung von  $\text{SH}^-$  und  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$ . Das Maximum für den Konzentrationsverlauf des  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  verschiebt sich weiter auf ca. 5 Minuten hin. Nach etwa 35 Minuten bleibt die Konzentration des  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  konstant, die des  $\text{SH}^-$  steigt nur noch geringfügig. Die Konzentration des  $\text{SH}^-$  ist größer als bei  $35^\circ\text{C}$ .

Hydrolyseverlauf bei  $80^\circ\text{C}$

Im interpretierbaren UV - Bereich wird nur noch  $\text{SH}^-$  gefunden, dabei steigt die Konzentration während der ersten 5 Minuten sehr stark an.

### 3.4.3.2.1 Die Zerfallskonstanten des Di- und Trithiocarbonats in alkalischen wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Bestimmung der Zerfallskonstanten des Di- und Trithiocarbonats in Abhängigkeit von der Temperatur werden neben der Meßung bei 25 bzw.  $20^\circ\text{C}$  weitere Bestimmungen bei 50 und  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit in etwa der van't Hoff'schen Regel genügt, wonach sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Erhöhung der Temperatur um  $10^\circ\text{C}$  etwa verdoppeln bis verdreifachen. Die Ergebnisse werden im Anhang ( Tab. 13, Abb. 13 ; Tab. 14, Abb. 14 ) wiedergegeben und werden graphisch (  $\ln k$  gegen  $1/T$ , Abb. 50 ) aufgetragen. Die Auftragung genügt der Arrhenius - Gleichung

$$\ln k = \ln k_{\text{Max}} - A/RT \quad ( 3 - 27 )$$

wobei:  $k$  = Geschwindigkeitskonstante

$\ln k_{\text{Max}}$  = Häufigkeitsexponent

$A$  = Aktivierungsenergie

$R$  = Gaskonstante

$T$  = Temperatur

bedeuten.

Tab. 27 Zerfallskonstanten des Dithiocarbonats

| T                  | 1/T                        | $k_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ | $\ln k_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ | $C_{\text{NaOH}} : 4,95 \text{ mol/l}$ |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | $\text{K}^{-1} \cdot 10^3$ | $\text{h}^{-1}$                |                                    |                                        |
| 25                 | 3,355                      | $1,8 \cdot 10^{-2}$            | -4,01                              |                                        |
| 50                 | 3,095                      | 0,697                          | -0,361                             |                                        |
| 80                 | 2,83                       | 15,92                          | +2,76                              |                                        |

Tab. 28 Zerfallskonstanten des Trithiocarbonats

| T  | 1/T                        | $k_{\text{CS}_3^{2-}}$ | $\ln k_{\text{CS}_3^{2-}}$ | NaOH/Borax<br>pH 10 |
|----|----------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------|
|    | $\text{K}^{-1} \cdot 10^3$ | $\text{h}^{-1}$        |                            |                     |
| 20 | 3,413                      | 0,182                  | -1,703                     |                     |
| 50 | 3,095                      | 5,04                   | 1,617                      |                     |
| 80 | 2,83                       | 38,18                  | 3,642                      |                     |

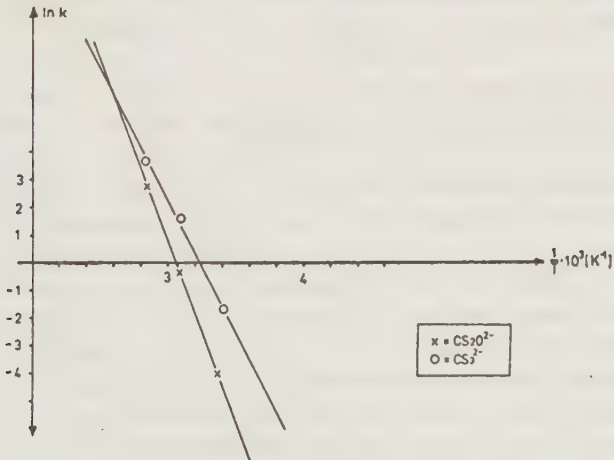
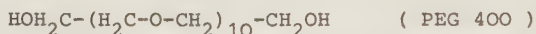


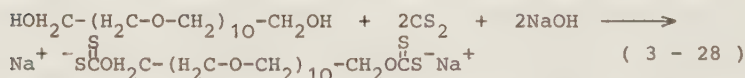
Abb50: Zerfallskonstanten von  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  und  $\text{CS}_3^{2-}$  in  
Abhängigkeit von der Temperatur

### 3.4.4 Die Hydrolyse von CS<sub>2</sub> in Alkalihydroxid - Polyethylen- glykol 400 - Gemischen

Das vorstehende Kapitel trägt zur Klärung bei in welchem Temperatur- und pH-Bereich stabile bzw. weniger stabile Zwischenprodukte auftreten können. Demnach ist es anzustreben die Hydrolyse des CS<sub>2</sub> bei erhöhten Temperaturen (>80°C) und nicht zu hohen Laugenkonzentrationen (1 - 2 m) durchzuführen, um die Bildung der Zwischenprodukte Di- und Tri-thiocarbonat möglichst gering zu halten. Ferner ist es wünschenswert in einem Medium zu arbeiten, daß eine im Vergleich zu den Alkalihydroxidlösungen erhöhte Lösefähigkeit für CS<sub>2</sub> besitzt. Als geeignet erscheinen dafür Polyalkohole, die mit dem CS<sub>2</sub> zu Xanthogenaten reagieren. Die Xanthogenatbildung wird an Polyethylenglykol 400 untersucht.



Die Reaktion zwischen PEG 400 und CS<sub>2</sub> könnte in Analogie zu der Xanthogenierung von Ethanol [121] ablaufen:



Die Xanthogenatbildung wird bei 35, 50 und 80°C spektroskopisch gemessen. Dabei beträgt die Alkalikonzentration 0,167 mol NaOH / l, die CS<sub>2</sub> - Konzentration 500 µmol/l. Die bei 305 nm gefundene Extinktion kann der Xanthogenatbildung zugeordnet werden. Das Extinktionsfeld der Schwefelverbindungen (SH<sup>-</sup>, COS, etc.) zeigt bei ca. 222 nm ein Peakmaximum mit sehr starker Feinstruktur, das keiner der bekannten schwefelhaltigen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden kann. Eine quantitative Auswertung ist deshalb nicht möglich. Um einen Überblick zu erhalten ist in Abb. 51 (s. a. Tab. 15 des Anhanges) die Extinktion gegen die Zeit aufgetragen und

zwar, mit X bezeichnet für das gebildete Xanthogenat mit Maximum bei 305 nm, mit S bezeichnet für die schwefelhaltige Verbindung mit Maximum bei 222 nm, ermittelt aus der Flankensteigung bei 234 nm.

Verlauf der Reaktion zwischen  $\text{CS}_2$  und NaOH in PEG 400 bei einer Temperatur von  $35^\circ\text{C}$

Während der ersten 5 min, wird ein starker Anstieg der Extinktion für das Xanthogenat, als auch für die bei 222 nm absorbierende schwefelhaltige Verbindung beobachtet. Danach wird der Anstieg geringer und nähert sich nach ca. 35 min. für die Schwefelverbindung einem konstanten Wert, bzw. verläuft flacher für das Xanthogenat.

$50^\circ\text{C}$

Die Bildung von X und S verläuft schneller, allerdings werden nicht so hohe Konzentrationen wie bei tieferer Temperatur erreicht.

$80^\circ\text{C}$

Die Bildung von X und S erfolgt sehr schnell und durchläuft ein Maximum. Nach ca. 35 min. nähern sich die Konzentrationen einem stationären Wert, sie sind geringer als bei  $50^\circ\text{C}$ .

Die statischen Untersuchungen zeigen, daß die Stabilität des Xanthogenats und der schwefelhaltigen Verbindung mit steigender Temperatur abnimmt. Bei den höheren Temperaturen (  $50$  und  $80^\circ\text{C}$  ) nähern sich die gemessenen Extinktionen nach geraumer Zeit konstanten Werten, was für die Bildung von Gleichgewichten spricht.

Nachfolgend wird über dynamische Versuche berichtet, die in der in Kap. 3.3 beschriebenen Umlaufapparatur durchgeführt werden. Ein zu ca. 30 Vol. - % mit  $\text{CS}_2$  gesättigter Stickstoffstrom wird durch die Füllkörperkolonne geleitet und die Konzentrationen an  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  und COS am Ein- und Ausgang gaschromatographisch bestimmt.

Zur Auswertung sei ein Beispiel angegeben. Wenn man die entstandene COS-Menge nicht in Betracht zieht, folgt unter der Annahme, daß bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck die

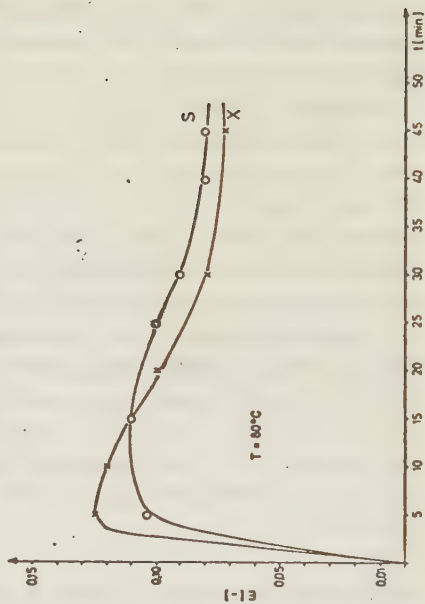
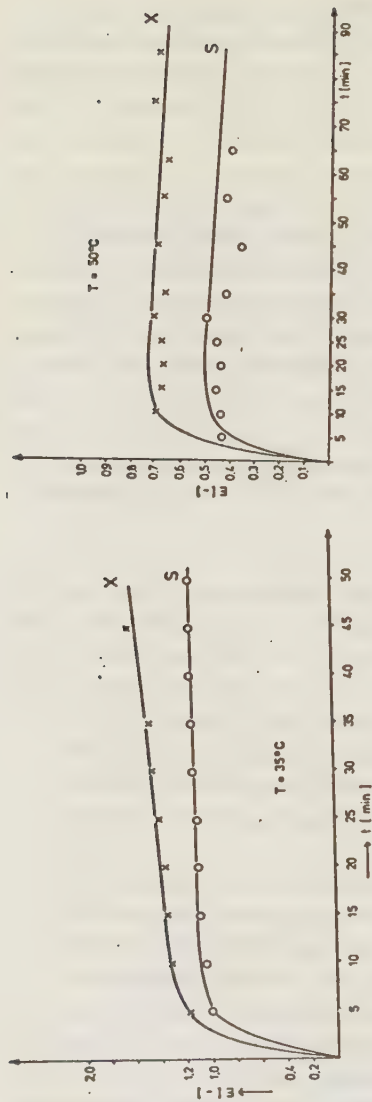


Abb. 51: Hydrolyse von  $\text{CS}_2$  in Alkalihydroxid-  
Polyethylenglykol 400 - Gemischen

Unterschiede in den Molvolumina der Reaktionsteilnehmer zu vernachlässigen sind (  $t = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{CS}_2$  : 25,13 l/mol,  $\text{H}_2\text{S}$  : 24,87 l/mol,  $\text{CO}_2$  : 24,96 l/mol ), daß nach Glg. ( 3 - 10 ) aus 1 ml  $\text{CS}_2$ , 1 ml  $\text{CO}_2$  und 2 ml  $\text{H}_2\text{S}$  entstanden sind. Betrachtet man die Ergebnisse nach einer Versuchsdauer ( VD ) von 2 h ( s. erste Zeile in Tab. 29 ) so sind am Gaseintritt 28 ml  $\text{CS}_2$  und 72 ml  $\text{N}_2$  ( bezogen auf 100 ml Gesamtgasmenge/ Zeiteinheit ) vorhanden. Die Stickstoffmenge bleibt beim Gasdurchtritt durch die Kolonne unverändert. Am Gasaustritt werden ( wiederum bezogen auf eine Gesamtgasmenge von 100 ml/ Zeiteinheit ) 5,5 ml  $\text{CS}_2$ , 2 ml  $\text{H}_2\text{S}$ , 3,3 ml  $\text{CO}_2$ , Rest  $\text{N}_2$  = 89 ml gefunden, d.h. der Gesamtgasstrom hat sich um 23,5% verringert. Von den ursprünglichen 72 ml  $\text{N}_2$  werden demnach nur 4,2 ml  $\text{CS}_2$ , 1,5 ml  $\text{H}_2\text{S}$  und 2,5 ml  $\text{CO}_2$  heraus transportiert. Der Umsatz an  $\text{CS}_2$  durch Absorption und Reaktion beträgt demnach 28 ml - 4,2 ml = 23,8 ml  $\approx$  85%. Die meßbare  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge entspricht unter Berücksichtigung der Stöchiometrie 3% der Theorie, die  $\text{CO}_2$ -Menge 11% der Theorie.

Nach 32 Stunden Versuchsdauer hat sich der  $\text{CS}_2$  - Umsatz in einer Lösung die 9,35 g KOH/l Lösungsmittel ( ca. 0,17 m; Wassergehalt des PEG: 5 Gew. - % ) enthält bei etwa 70% eingependelt. Am Gasaustritt werden jedoch nur 2 % des theoretisch zu erwartenden  $\text{H}_2\text{S}$  und 6% des  $\text{CO}_2$  gefunden. Eine Erhöhung der KOH - Konzentration auf 28 g/l Lösungsmittel ( ca. 0,5 m; Wassergehalt des PEG: 10 Gew. - % ) führt zwar zu einer prozentischen Erhöhung des aus der Hydrolyse anfallenden  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$ , jedoch nimmt der  $\text{CS}_2$  - Umsatz mit der Versuchsdauer ab.

Weiterhin wird der Einfluß von Schwermetallkomplexen ( Fe, Co, Mn, Ni, V, W - Kryptaten, Acetylacetonaten, etc. ), von Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumoxalat, Kalium-Natriumtartrat, sowie des Kalium-Lithium-Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure auf den Verlauf der Hydrolyse untersucht. Aus den Schwermetallkomplexen werden die Sulfide

Tab. 29 Hydrolyse von CS<sub>2</sub> in alkalischer PEG 400 - Lösung bei 115 - 120°C

| Medium                   | pH    | VD h | CS <sub>2</sub> |             | H <sub>2</sub> S |        | CO <sub>2</sub> |        | COS    |
|--------------------------|-------|------|-----------------|-------------|------------------|--------|-----------------|--------|--------|
|                          |       |      | Vol. %          | Vol. %      | Vol. %           | Vol. % | Vol. %          | Vol. % | Vol. % |
|                          |       |      | Eingng.         | Ausng. Ums. |                  | d.Th.  |                 | d.Th.  |        |
| Versuchsreihe 1          |       |      |                 |             |                  |        |                 |        |        |
| Polyethylen-             | 9,8   | 2    | 27,7            | 5,5         | 85               | 2,0    | 3               | 3,3    | 11     |
| glykol 400/              | 8,8   | 8    | 27,3            | 9,4         | 73               | 1,6    | 3               | 0,9    | 4      |
| H <sub>2</sub> O (95/5)  | 8,0   | 16   | 27,9            | 11,4        | 67               | 1,2    | 2               | 1,0    | 4      |
| 9,35g KOH/l              | 8,0   | 32   | 27,6            | 10,1        | 71               | 1,3    | 2               | 1,4    | 6      |
| Versuchsreihe 2          |       |      |                 |             |                  |        |                 |        |        |
| PEG 400/H <sub>2</sub> O | 11,4  | 2    | 28,2            | 10,4        | 69               | 2,1    | 4               | 0,5    | 2      |
| ( 90/10 )                |       | 8    | 27,6            | 11,7        | 63               | 4,0    | 10              | 1,5    | 7      |
| 28g KOH/l                |       | 16   | 26,3            | 13,6        | 52               | 4,6    | 15              | 1,7    | 12     |
|                          | 10,0  | 32   | 27,3            | 17,9        | 36               | 5,0    | 23              | 1,8    | 17     |
| Versuchsreihe 3          |       |      |                 |             |                  |        |                 |        |        |
| PEG 400/H <sub>2</sub> O | 13-14 | 5    | 28,6            | 12,4        | 51               | 17,8   | 67              | 5,7    | 42     |
| ( 80/20 )                |       | 22   | 29,6            | 14,4        | 41               | 18,3   | 89              | 8,6    | 84     |
| 56,11g KOH/l             |       | 32   | 27,3            | 14,5        | 38               | 15,1   | 82              | 6,9    | 75     |
| 23,95g LiOH/l            |       | 48   | 28,1            | 14,9        | 39               | 15,0   | 76              | 6,7    | 68     |
| 124,08 g/l               |       | 54   | 28,3            | 14,9        | 38               | 16,2   | 84              | 6,8    | 72     |
| Na <sub>2</sub> -EDTA    |       | 81   | 28,1            | 15,1        | 36               | 16,2   | 91              | 7,0    | 79     |
| nach 5 h                 |       | 110  | 28,6            | 14,6        | 41               | 15,4   | 73              | 7,0    | 66     |
| filtriert                |       | 150  | 28,5            | 15,4        | 37               | 15,6   | 85              | 7,1    | 77     |
|                          | 12-13 | 180  | 28,7            | 15,0        | 40               | 15,1   | 74              | 6,9    | 68     |

Der pH - Wert bezieht sich auf die Anzeige eines befeuchteten Indikatorstäbchens, Merck Art. Nr. 9543 bzw. 9545

gefällt, die Neutralsalze haben keine signifikante Wirkung und die Kaliumsalze der verschiedenen Carbonsäuren werden in der angegebenen Reihenfolge zwischen 10 - 25 h Versuchsdauer unwirksam. Ein relativ gutes Ergebnis wird mit einer Lösung die 1 Mol KOH, 1 Mol LiOH und 1/3 Mol des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure ( EDTA ) enthält, erzielt. Der prozentuale Umsatz an  $\text{CS}_2$  beträgt dabei ca. 40 %, die  $\text{H}_2\text{S}$  - und  $\text{CO}_2$  - Mengen am Gasaustritt ca. 80 % bzw. 70 % des theoretisch zu erwartenden Wertes.

Zur Klärung der Diskrepanz zwischen umgesetzter und am Gasaustritt gefundener Schwefelmenge werden begaste und im Hochvakuum entgaste Flüssigkeitsproben nach Grote-Krekeler ( DIN 51768 ) auf ihren Schwefelgehalt untersucht. Für die Versuchsreihe 1 ( Tab. 29 ) in PEG 400/ $\text{H}_2\text{O}$  ( 95/5 Gew. - % ) mit 9,35 g KOH / 1 Lösungsmittel findet man nach 32 stündiger Versuchsdauer in der entgasten Flüssigkeit 0,8 g Schwefel/100 g Lösung und in der nicht entgasten Flüssigkeit 1,3 g Schwefel / 100 g Lösung. Die Differenz von 0,5 g Schwefel/100 g Lösung kann als der Anteil an Schwefel, der bei 120°C im alkalischen Kontaktmedium als  $\text{H}_2\text{S}$  gebunden ist, erklärt werden ( vergl. Löslichkeit von  $\text{H}_2\text{S}$  in PEG 400, Tab. 15, Kap. 2.4.1 ) .

Bei der Durchführung des Versuches ist bei 37°C ca. 1 l gasförmiges  $\text{CS}_2$ /h in ca. 4 l Gesamtgasstrom/h enthalten. Unter Berücksichtigung der ermittelten Umsatzgrade reagieren, bezogen auf 25°C, 24 l  $\text{CS}_2$  während 32 Stunden. Dies entspricht einer stöchiometrischen Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  von 47 l, von der wie mittels Grote-Krekeler bestimmt ca. 16 l in den vorhandenen 4 kg Kontaktmedium absorbiert sind. Somit müßten am Ausgang ca. 31 l  $\text{H}_2\text{S}$  gefunden werden, tatsächlich wird aber nur ca. 1 l gefunden. Die fehlenden 30 l entsprechen einer Schwefelmenge von ca. 39 g, d.h. in 100g entgaster Lösung müßte ca. 1 g Schwefel gelöst sein. Die analytische Bestimmung nach Grote-Krekeler ergibt in guter Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen 0,8 g Schwefel/100 g

#### Lösung.

Die Differenz in der Schwefelbilanz zwischen Gaseintritt und -ausgang zeigt demnach an, daß eine oder mehrere nicht flüchtige Schwefelverbindungen während der Versuchsdauer entstehen. Diese sind jedoch einem UV-spektroskopischen Nachweis nicht zugänglich. Die Veränderung des Kontaktmediums zeigt sich auch in den Viskositätswerten, so besitzt die Lösung zu Beginn des Versuches bei 25°C eine Viskosität von 115 cP, die entgaste Lösung nach 32 Stunden eine Viskosität von 109 cP.

#### 3.4.5 Katalyse der Hydrolyse von $\text{CS}_2$ durch Brönsted - Basen

Hierzu werden in der in Kap. 3.3 beschriebenen Umlaufapparatur bei 30°C gesättigte Lösungen der Salze Kaliumcarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Kaliumborat und Lithiumarsenit in PEG 400 mit 10 Gew. - % Wasser untersucht. Diese Salze dissoziieren in Gegenwart von Wasser zu den als Brönsted - Basen reagierenden Anionen  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{B(OH)}_4^-$  und  $\text{As(OH)}_2\text{O}^-$ . Wie orientierende Versuche zeigen ( Tab. 30 ) werden die Lösungen des Hydrogenphosphats und Arsenits schnell unwirksam, was offensichtlich mit auf der Bildung von Thiophosphaten bzw. Thioarseniten beruht. Die Boratlösung bleibt länger aktiv, jedoch auch nur mit geringem Umsatz. Als sehr geeignet erscheint dagegen die Lösung von 23 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 1 l PEG 400/ $\text{H}_2\text{O}$  ( 90 / 10 Gew. - % ). Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 31 aufgeführt. Demnach werden nach 1052 stündiger Versuchsdauer immer noch 90% des  $\text{CS}_2$  umgesetzt und 96%  $\text{H}_2\text{S}$  und 95%  $\text{CO}_2$  der theoretisch zu erwartenden Mengen am Gasaustritt gefunden. COS kann im austretenden Gasstrom nicht nachgewiesen werden.

Es ergibt sich auch hier ein Fehlbetrag an Schwefel beim Vergleich der durch das eingeleitete  $\text{CS}_2$  eingebrachten Schwefelmenge zu der, über das entstandene  $\text{H}_2\text{S}$  am Gasaustritt



Tab. 31 Hydrolyse von  $\text{CS}_2$  in einer  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( 23 g/l ) - PEG 400 - Lösung,  $t = 120^\circ\text{C}$

| VD h | pH    | $\text{CS}_2$ ( Vol. - % ) |         | Umsatz<br>% | $\text{H}_2\text{S}$ |          | $\text{CO}_2$ |          | % d. Th. |
|------|-------|----------------------------|---------|-------------|----------------------|----------|---------------|----------|----------|
|      |       | Eingang                    | Ausgang |             | Vol. - %             | % d. Th. | Vol. - %      | % d. Th. |          |
| 0,2  | 11-12 | 23,2                       | 1,8     | 95          | -                    | -        | 0,4           | 1,5      |          |
| 4    |       | 24,5                       | 2,4     | 92          | -                    | -        | 10,4          | 46       |          |
| 8    | 10-11 | 24,5                       | 2,1     | 92          | 3,9                  | 8        | 12,5          | 52       |          |
| 12   |       | 24,4                       | 2,6     | 89          | 7,0                  | 16       | 15,6          | 72       |          |
| 24   | 10-11 | 24,5                       | 2,0     | 91          | 15,5                 | 39       | 15,2          | 77       |          |
| 48   |       | 25,7                       | 2,8     | 88          | 15,7                 | 39       | 15,5          | 78       |          |
| 96   |       | 27,0                       | 1,9     | 90          | 32,1                 | 97       | 16,0          | 97       |          |
| 157  |       | 26,0                       | 2,3     | 87          | 30,2                 | 95       | 16,0          | 99       |          |
| 212  | 11    | 25,8                       | 2,0     | 88          | 30,9                 | 97       | 15,0          | 94       |          |
| 380  |       | 23,3                       | 1,8     | 89          | 28,7                 | 96       | 14,2          | 95       |          |
| 548  | 11    | 27,2                       | 2,0     | 89          | 32,1                 | 96       | 16,0          | 96       |          |
| 716  |       | 24,8                       | 1,9     | 89          | 30,2                 | 96       | 15,0          | 95       |          |
| 884  | 11    | 23,3                       | 1,8     | 90          | 28,9                 | 96       | 14,3          | 95       |          |
| 1052 |       | 23,8                       | 1,8     | 90          | 29,3                 | 96       | 14,5          | 95       |          |

Der pH - Wert bezieht sich auf die Anzeige eines befeuchteten Indikatorstäbchens,  
Merck Art. Nr. 9535

feststellbaren , Schwefelmenge. Nach ca. 212 Stunden hat die am Ausgang gemessene  $\text{H}_2\text{S}$  - Menge einen stationären Wert von ca. 30 Vol. - % erreicht, was ca. 96% der theoretisch zu erwartenden Menge entspricht. Unter Berücksichtigung der ermittelten Umsatzgrade müßten nach 212 Stunden ca. 370 l  $\text{H}_2\text{S}$  am Ausgang gefunden worden sein. Tatsächlich werden aber nur ca. 280 l  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten. Die Differenz von ca. 90 l  $\text{H}_2\text{S}$  entspricht einer Schwefelmenge von ca. 116 g. Nach dem Ergebnis der analytischen Schwefelbestimmung nach Grote-Krekeler enthalten die vorhandenen 4 kg Kontaktmedium im entgasten Zustand 107 g Schwefel. Dies bedeutet, daß sich eine oder mehrere nicht flüchtige schwefelhaltige Verbindungen gebildet haben, die sich im Kontaktmedium anreichern. Einem UV - spektroskopischen Nachweis sind diese Verbindungen nicht zugänglich. Im untersuchten Wellenlängenbereich zwischen 220 und 750 nm werden keine charakteristischen, diesen Verbindungen eindeutig zuzuordnende, Linien gefunden. Nach 1052 stündiger Versuchsdauer müßte das Kontaktmedium 187 g Schwefel enthalten, die analytische Bestimmung ergibt 180 g Schwefel.

Die Veränderung des Kontaktmediums zeigt sich in den Viskositäts- und Dichtewerten bei  $25^\circ\text{C}$ , so besitzt die Lösung zu Beginn des Versuches eine Viskosität von 86 mPa s und eine Dichte von  $1,123 \text{ g/cm}^3$ , die entgaste Lösung bei gleichgebliebenem Wassergehalt nach 1052 Stunden eine Viskosität von 79 mPa s und eine Dichte von  $1,128 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4. Ausblick

Die im ersten Kapitel dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse lassen organische Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck und Viskositäten unter 10 mPa.s als geeignete Lösungsmittel für die Absorption von Schwefeldioxid aus Abgasen erscheinen. Denkbar wäre bei weiteren Experimenten, durch Änderung der Molekülstrukturen bzw. Einführung aktiverer Gruppen in die Verbindungen der untersuchten Stoffklassen, eine weitere Erhöhung der Absorptionsfähigkeit, speziell im Temperaturbereich zwischen 80 und 130°C, zu erreichen. Vorteilhaft ist bei der SO<sub>2</sub> - Wäsche mit organischen Medien, im Vergleich zur Absorption in wäßrigen Lösungen, daß keine Sättigung der Abgase mit Wasserdampf erfolgt und daß höhere Absorptionstemperaturen gewählt werden können. Eine Wiederaufhebung der Abgase, wie sie nach Wäschen mit wäßrigen Lösungen üblich ist, um den H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> - Taupunkt zu überwinden und eine Rauchfahnenüberhöhung zu erreichen, dürfte sich erübrigen.

Im zweiten Kapitel wird gezeigt, daß es möglich ist das ausgewaschene SO<sub>2</sub> durch direkte Begasung der beladenen Waschmittel mit H<sub>2</sub>S in elementaren Schwefel zu überführen und so ein wiederverwendbares und gut zu deponierendes Endprodukt zu erzeugen. Dabei hemmt das Cr - III - acetat die Bildung von löslichkeitsmindernden Polythionsäuren bzw. Polythionaten. In wie weit die Wackenroder - Reaktion über das z.B. im Rauchgas konventioneller Kraftwerke zu ca. 0,007 Vol. - % enthaltene und mit ausgewaschene Schwefeltrioxid abläuft und wie sie gegebenenfalls verhindert werden kann, muß in weiteren Versuchen geklärt werden. Die untersuchten Kalium- und Lithiumsalze der Propionsäure, als auch das untersuchte Kalium-Lithium-Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure katalysieren die Claus - Reaktion bei Temperaturen um 140°C.

Das für die Überführung des SO<sub>2</sub> in elementaren Schwefel not-

wendige  $\text{H}_2\text{S}$  kann beispielsweise aus Methan und Schwefel erzeugt werden. Das dabei in stöchiometrischen Mengen anfallende  $\text{CS}_2$  kann durch katalysierte Hydrolyse, wie in Kapitel 3 gezeigt, in  $\text{H}_2\text{S}$  überführt werden.

Zusammenfassend ergibt eine Kombination der Auswaschung von  $\text{SO}_2$  mit Polyethylenglykol 400 oder einem Gemisch von Tricyclodecandiol in Polyethylenglykol 400, mit anschließender Regeneration mit Hilfe der Claus - Reaktion und einer  $\text{H}_2\text{S}$  - Erzeugung, ein Verfahren für die Entschwefelung von Rauchgasen. Dabei wird ein stapelfähiges Produkt erhalten, nämlich elementarer Schwefel. Der aufgezeigte Weg dürfte einer näheren Untersuchung, in Hinsicht auf eine kommerzielle Realisierbarkeit, wert sein.

## 5. Literaturverzeichnis

- 1) Air Quality Criteria for Sulfur Oxides, National Air Pollution Control Administration, Publication No. AP - 50, Washington, D.C., 1969
- 2) Spengler, G., Die Schwefeloxide in Rauchgasen und in der Atmosphäre, VDI - Verlag, Düsseldorf, 1965
- 3) Hyne, J.B., The Oil and Gas Journal, 35, 65 (1972)
- 4) King, R.A., Ind.Eng.Chem., 42 (1950), 2241
- 5) Chem. and Eng.News, Apr. 12 (1971), 65
- 6) Stites, J.G., Proceedings of the American Soc.Mech. Engineers, Winter Meeting, N.Y., Dec. 1968, 68-Wa/APC-2
- 7) Sander, Wallit, Proceedings of the Symposium on Air Pollution Control Technology, 65th National Meeting, AIChE, Cleveland, May 1969
- 8) Staub - Reinhaltung d. Luft, 28, 1 u. 6 (1968)
- 9) Horlacher, W.R., Chem.Engng.Progr. 65 (1969) 10,74
- 10) Brocke, W., Brennst.-Wärme-Kraft, 26 (1974) Nr.3
- 11) Schwarz, O., Forck, B., VGB-Kraftwerkstechnik, 54 (1974) Nr.1
- 12) Partington, R.G., J. Inst.Fuel 32 (1959) Nr.227
- 13) Chem. and Eng.News, Sept. 6 (1971)
- 14) Chem. and Eng.News, Sept. 8 (1969)
- 15) Bovier, R.F., Proc. American Power Conference, 26 (1964)
- 16) Poeter, B.H., Paper at CNGPA Meeting, Calgary, Alta., Nov. 26 (1971)
- 17) Chem. and Eng.News, June 14 (1971)
- 18) Krevelen, van D.W., Gasabsorption, Fortschritte der Verfahrenstechnik, Bd. 3 (1956/57), Weinheim
- 19) Cole, R., Ind.Engng.Chem. 52 (1960) Nr.10
- 20) Knoblauch, K., Jüntgen, H., VDI - Berichte, Nr. 149, VDI - Verlag, Düsseldorf (1970)
- 21) Rasch, R., Aufbereitungstechnik, Nr. 5 (1975)
- 22) VDI 2104, Begriffsbestimmungen - Reinhaltung der Luft, VDI - Verlag, Düsseldorf (1966)

- 23) Esche, M., Vortrag auf dem Symposium der Economic Commission for Europe, Katowice, Okt. 1976;  
Chem. Ing.-Technik 47, Nr. 8 (1975)
- 24) Fischer, H., Erdöl u. Kohle, Bd. 27, 6 (1974)
- 25) TA - Luft in Umwelt (1974) Nr. 33, S.6
- 26) Mersmann, A., Staub - Reinhalt. Luft, 36 (1976) Nr.8
- 27) Lux, H., Praktikum der quantitativen anorg. Analyse, Bergmann - Verlag, München (1967)
- 28) Markham, A.E., Kobe, K.A., Chem. Rev. 28 (1941) 519
- 29) Cooper, D.F., J. Chem. and Engng.Data, Vol. 19, No. 2 (1974)
- 30) Pouchert, C.J., "The Aldrich Library of Infrared Spektra", Aldrich Chemical Com., INC., Milwaukee, WI (1975)
- 31) Prausnitz, J.M., Hochschulkurs Thermodynamik und Kinetik der thermischen Trennverfahren, Karlsruhe (1977)
- 32) Setschenov, J.M., Z. Physik.Chem., 4 (1889) 117/125; Ann.chim.physique, 6, 25 (1892) 226/270
- 33) Dolezalek, F., Z.Physik.Chem., 64 (1908) 727
- 34) Weissenberger, G., Angew. Chem., 40 (1927) Nr.25, S.734
- 35) Timmermanns, J., The physico - chemical Constants of Binary Systems, Vol. 1 - 4, Interscience Publ. Inc., New York (1960)
- 36) Corriez, P., Bull.Soc.Chim.France, 43 (1950)
- 37) Seyer, W.F., Ind.Engng.Chem., 23 (1931) 325/7; Pr.Trans.Soc.Can.3, 18 (1924) 209/11
- 38) Horiuti, L., Sci.Pap.Inst.,Tokjo, 17 (1931) 125
- 39) Posstnikow, F.W., Trudy Jvanovskogo chim.-technol.Inst. 2 (1939) 56/70
- 40) Weissenberger, G., Ch.-Ztg., 53 (1929) 245/7; 266/7
- 41) Hamill, W.H., Proc. Indiana Acad.Sci., 51 165 (1941)
- 42) Ishikawa, F., Sci.Rep.Tohoku I, 23 (1935) 852/70
- 43) Deicher, O., Peter, S., French Patent 1,557,618, Feb. 21, 1969
- 44) Franckowiak, S., Hydrocarbon Process., 49, 5, 145 (1970)
- 45) Institut Francais du Petrole des Carburants et Lubrifiants, Neth.App., 6,604,053; Oct. 3 (1966)

- 46) Albright, L.F., Chem.engng.prog.sym.ser., 59  
(1963) 66
- 47) Landolt-Börnstein, Technik, 4.Teil, Bandteil c,  
Springer Verlag, Berlin (1960)
- 48) Stephen, H., Solubilities of inorg. and organic Com-  
pounds, Vol. 1, Part 2, Pergamon Press, Oxford (1963)
- 49) Schay, G., Szekely, Gy., Periodica Polytech., 2,1 (1958)
- 50) Battino, R., The Solubility of Gases in Liquids, Illinois  
Inst. of Technologie, Chicago (1965)
- 51) Kienitz, H., Gasvolumetrische und gasanalytische  
Methoden
- 52) Marquardt, D.W., J. Soc. Indust. Appl. Math. Vol. 11,  
No. 2, June (1963)
- 53) Dyrssen, D., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1381 (1965)
- 54) Petkovic, Dj., J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 603 (1968)
- 55) Alcock, K., Trans. Faraday Soc., 52, 39 (1956)
- 56) Miles, J.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 711 (1965)
- 57) George, B., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15, 3 (1976)
- 58) Baumgärtner, M., I. Chem. E. Sympos. Ser. 56, 1.2/31 (1978)
- 59) Albertson, N. F., J. Amer. Chem. Soc. 65, 1687 (1943)
- 60) Drabowicz, J., Synthesis (1978) 758
- 61) Esche, M., Erdöl u. Kohle, Bd. 30, 11 Nov. (1977)
- 62) Semran, K., in "Sulfur Removal a. Recovery from Indus.  
Processes", B. Pfeiffer, Am. Chem. Soc., Washington (1975)
- 63) Kisters, Th., Rauchgasreinigung hinter Abfallver-  
brennungsanlagen, Aufbereitungstechnik, Nr. 5 (1975)
- 64) Applebey, M. P., J. Soc. Chem. Ind., May (1937) 139
- 65) Kirkpatrick, S. D., Chem. & Met. Engng., 45, 9 (1938)
- 66) Jackson, A., Chem. & Ind., Oct., 15 (1955)
- 67) Sattler, Thermische Trennverfahren, Vogel - Verlag,  
München (1977)
- 68) Grassmann, P., Einführung in die Thermische Ver-  
fahrenstechnik, Walter de Gruyter & Co, (1974)
- 69) Hill, A. E., J. Am. Soc., 57 (1935) 250/4
- 70) Gmelins Handbuch der anorg. Chem., Schwefel, Teil  
A/B, S. 308

- 71) Industriebericht, Chem.Engng.News, 38 (1960) 35/44
- 72) Raum. R., Absorptionsprozesse in der chem. Industrie, Berlin (1952)
- 73) Kündig, S., Staub.24, 10 (1964) 408/09
- 74) Roesner, G., Metall u. Erz, 34, 1 (1937) 5/11
- 75) U.S. Patent 2 370 020 (1945)
- 76) D.R.P. 549 556 (1932)
- 77) Idemura, H., Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co., Ltd., Yokohama, Japan (1972)
- 78) Johnstone, H.F., Singh, A.D., Ind.Engng.Chem. 32,8 (1940)
- 79) Klein, D., J. Phys. Chem., 15, 1 - 19 (1911)
- 80) Mathews, E., J. Chem. Soc., 2270 - 2273 (1926)
- 81) Johnstone, H. F., Ind. Eng. Chem., 23 (1931)
- 82) McBride, B.J., Thermodynamic Properties for 210 Substances, Office of Techn. Ser., U.S.Department of Commerce, Washington D.C. (1963)
- 83) Landolt-Börnstein, Bd. II, Teil 4, Springer - Verlag, Berlin (1961)
- 84) International Critical Tables, Washburn, National Academy of Sciences, McGraw - Hill, New York (1933)
- 85) Peter, S., Woy, H., Chem. Ing. Techn. 41, 1/7 (1969)
- 86) Neumann, K.H., Erdöl u. Kohle, 25, 11 (1972)
- 87) Schmidt, M., Angew. Chem. 85, 11 (1973)
- 88) Schmidt, M., Chemie in unserer Zeit, 7, 1 (1973)
- 89) Claus, C.F., E.-P. 5958, 1883
- 90) Bähr, H., Chem. Fabrik 11, 283 (1938)
- 91) Fischer, H., Chem. Ing. Techn., 39, 9/10 (1967)
- 92) Franik, H., Chem. Techn., 14, 5/6 (1962)
- 93) Pearson, M.J., Hydrocarbon Proc., Feb. (1973) 81
- 94) Hirai, m., Odello, R., Chem.Engng.,Ap., 17, 78 (1972)
- 95) Kirschbaum, E., Destillier- und Rektifizierttechnik, Springer - Verlag, Berlin (1976)
- 96) Mersmann, A., Chem. Ing. Techn. 37, Nr. 3 (1965)
- 97) Ergun,S., Fluid flow through packed columns, Chem. Engng. Progr. 48, 2 (1952) 89

- 98) Rosenwald, P. H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 16, No. 3 (1977)
- 99) Barbieri, R., J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 148 (1960)
- 100) Lyons, D., Inorganic Sulfur Chemistry, G. Nickless, Ed., Chapter 14, Elsevier, New York (1968)
- 101) Battaglia, C., Miller, W., Photogr. Sci. Eng., 12, 46 (1968)
- 102) Foerster, F., Schmitt, O., Z. Anorg. Chem. 209, 145 (1932)
- 103) Yanitskii, J. V., Chem. Abstr. 53, 8908 g (1959)
- 104) Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., III. Teil, 2621
- 105) Frey, W.H., Chimia, Vol. 2, 12 (1948) 265
- 106) Dittrich, DRP 699 190
- 107) Bacon, R. F., Boe, E., Ind. Eng. Chem., 37, 5 (1945)
- 108) Leitner, R., Dissertation, Wien (1956)
- 109) Ullmann, 3. A., 15. Bd., S. 551
- 110) Klemenc, Elektrochem. 36, 726 (1930)
- 111) Bunte, K., Lorenz, F., Gas - Wasserfach, 75 (1932) 765
- 112) Neumann, B., Altmann, E., Z. Elektrochem. 37, 173 (1931)
- 113) Kröger, C., Z. Anorg. Allgem. Chem. 205 (1932) 369
- 114) Namba, S., Shiba, T., Kogyo Kagaku Zasshi, 71 (1968) 93/6
- 115) Gurwitch, L., Z. Phys. Chem. 107 (1923) 235
- 116) Carter, A. G., U. S. Patent 2470688 (1949)
- 117) Thomson, J. Soc. chem. Ind. 43, 27 (1924)
- 118) Mapstone, G. E., Australien Chem. Inst. J. Proc., 16 (1949) 55/6
- 119) Geiger, E., Helv. Chim. Acta, 13, 281 (1930)
- 120) Grotjahn, H., Z. Elektrochem., 57, 305 (1953)
- 121) Ingram, G., Toms, B.A., J. Chem. Soc., (1957) 4328
- 122) Vermaas, D., Chem. Weekblad, 54, 33 (1958)
- 123) Weeldenburg, J. G., Dissertation, Delft (1927)
- 124) Wronsky, M., Faserforsch. Textiltech., 8, 32 (1957)
- 125) Philipp, B., Faserforsch. Textiltech., 6, 13 (1955)
- 126) Dautzenberg, H., Faserforsch. Textiltech., 11, 374 (1960)

- 127) Pogg. 35, 500 (1835)
- 128) Holmberg, J. prakt. Chem. 2, 71, 281 (1905)
- 129) Leuchs, Kunstseide 7, 286 (1925)
- 130) Hovenkamp, G.S., J. Polym. Sci., Part C, No. 2  
(1963) 341
- 131) Roebke, W., Henglein, A., Z. Naturforsch., 28 b  
(1973) 12
- 132) Behar, D., J. Phys. Chem., 76 (1972) 1706
- 133) Tarugi, Gazz. chim. ital., 39, I, 406 (1909)
- 134) Westhoff, Dissertation, Hannover (1911)

## 6. Anhang

### Tabellen und Diagramme

| g SO <sub>2</sub> /<br>100g<br>Wasser | 10°C             |                 | 20°C             |                 | 30°C             |                 | 40°C             |                 | 50°C             |                 | 60°C             |                 | 70°C             |                 | 80°C             |                 | 90°C             |                 | 100°C            |                 | 110°C            |                 | 120°C            |                 | 130°C            |                 |   |   |
|---------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|---|---|
|                                       | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> |   |   |
| 0.0                                   | 12.3             | -               | 23.3             | -               | 42.4             | -               | 71.7             | -               | 123.3            | -               | 199.3            | -               | 312              | -               | 473.3            | -               | 701.3            | -               | 1013.2           | -               | 1431.9           | -               | 1838.8           | -               | 2701.1           | -               | - | - |
| 0.5                                   | 12.3             | 28              | 23.3             | 39              | 42.3             | 56              | 71.6             | 80              | 123.1            | 111             | 198.9            | 148             | 312              | 192             | 472.8            | 243             | 692.9            | 300             | 1006.6           | 365             | 1429.2           | 435             | 1812             | 503             | 2698.4           | 560             | - | - |
| 1.0                                   | 12.3             | 56              | 23.2             | 79              | 42.2             | 113             | 71.5             | 150             | 123.0            | 213             | 198.6            | 289             | 306.6            | 375             | 472.3            | 475             | 635.5            | 593             | 1034.7           | 731             | 1427.9           | 881             | 1785             | 1033            | 2655.8           | 1172            | - | - |
| 1.5                                   | 12.3             | 85              | 23.2             | 120             | 42.1             | 172             | 71.3             | 231             | 122.7            | 329             | 198.2            | 437             | 306.6            | 568             | 470.5            | 724             | 697.9            | 912             | 1007.9           | 1133            | 1426.5           | 1376            | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 2.0                                   | 12.1             | 115             | 23.2             | 164             | 42.1             | 235             | 71.3             | 327             | 122.5            | 444             | 198.1            | 592             | 315.4            | 775             | 470.5            | 995             | 697.3            | 1253            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 2.5                                   | 12.1             | 144             | 23.2             | 209             | 42.0             | 293             | 71.2             | 415             | 122.4            | 561             | 197.7            | 749             | 304.3            | 985             | 469.3            | 1275            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 3.0                                   | 12.1             | 173             | 23.1             | 255             | 42.0             | 364             | 71.0             | 504             | 122.1            | 681             | 197.4            | 909             | 305.3            | 1196            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 3.5                                   | 12.1             | 204             | 23.1             | 303             | 42.0             | 432             | 71.0             | 591             | 122.3            | 804             | 197.2            | 1072            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 4.0                                   | 12.1             | 235             | 23.1             | 352             | 41.9             | 501             | 72.8             | 691             | 121.9            | 931             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 4.5                                   | 12.1             | 265             | 23.1             | 400             | 41.9             | 571             | 72.7             | 784             | 121.6            | 1057            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 5.0                                   | 12.1             | 297             | 23.0             | 451             | 41.7             | 643             | 72.5             | 881             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 5.5                                   | 12.0             | 329             | 23.0             | 500             | 41.7             | 715             | 72.5             | 937             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 6.0                                   | 12.0             | 361             | 23.0             | 548             | 41.6             | 784             | 72.4             | 1072            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 6.5                                   | 12.0             | 393             | 23.0             | 597             | 41.6             | 856             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 7.0                                   | 12.0             | 427             | 22.8             | 648             | 41.5             | 931             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 7.5                                   | 12.0             | 460             | 22.8             | 699             | 41.5             | 1003            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 8.0                                   | 12.0             | 493             | 22.8             | 749             | 41.3             | 1075            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 8.5                                   | 12.0             | 527             | 22.7             | 803             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 9.0                                   | 12.0             | 561             | 22.7             | 851             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 9.5                                   | 11.9             | 595             | 22.7             | 901             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 10.0                                  | 11.9             | 631             | 22.7             | 952             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 10.5                                  | 11.9             | 665             | 22.7             | 1001            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 11.0                                  | 11.9             | 701             | 22.5             | 1052            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 11.5                                  | 11.9             | 737             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 12.0                                  | 11.9             | 773             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 12.5                                  | 11.9             | 811             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 13.0                                  | 11.7             | 847             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 13.5                                  | 11.7             | 883             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 14.0                                  | 11.7             | 919             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 14.5                                  | 11.7             | 955             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 15.0                                  | 11.7             | 991             | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 15.5                                  | 11.7             | 1028            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |
| 16.0                                  | 11.7             | 1065            | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | -                | -               | - | - |

Tabelle 1: Partialdruck von Wasser und Schwefeldioxid über wäßrigen Schwefeldioxidlösungen. Partialdruck von H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>, mbar

$$\lambda = 0,045497 \lambda = 0,04403 \frac{\alpha}{\rho_{LM}} = 0,04403 \beta = 0,04403 \frac{P}{(P - p_{LM}) p_{LM}} \alpha^* = 9,8592 \frac{Y}{M p_{LM}} \frac{Y}{M p_{LM}} = 12,028 \frac{\alpha'}{I_{PLM}} = 0,04403 \frac{S}{1000 \cdot z}$$

$$= \frac{1019,7}{M_{LM}} \frac{x}{P - x} = \frac{1019,7}{M} \frac{w}{100 \frac{P - w}{P_0}} = \frac{1019,7}{(K - y) P M_{LM}}$$

$$\lambda = 0,9578 \frac{\alpha}{\rho_{LM}} = 0,9578 \beta = 0,9578 \frac{P}{(P - p_{LM}) p_{LM}} \alpha^* = 215,92 \frac{Y}{M p_{LM}} = 254,37 \frac{\alpha'}{I_{PLM}} = 0,9578 \frac{S}{1000 \cdot z} = \frac{22413}{M_{LM}} \frac{x}{\frac{P}{P_0} - x}$$

$$= \frac{22413}{M} \frac{w}{100 \frac{P - w}{P_0}} = \frac{22413}{(K - y) P M_{LM}}$$

$$\alpha = \beta_{PLM}, \alpha = \alpha^* \frac{P}{P - p_{LM}}, \beta = \beta^* \frac{P}{P - p_{LM}}, \gamma = \alpha \frac{M}{22413}, \alpha^* = \alpha \frac{I}{I_0} = \beta_{PLM} \frac{I}{I_0}, \alpha' = \frac{\alpha_H}{1 - \alpha_H} \frac{I_0}{I}$$

$$H = \left[ \frac{22413}{\lambda_{PLM}} + y \right] P, H = \left[ \frac{1019,7}{\lambda_{PLM}} + y \right] P$$

Tab. 2: Umrechnung der Löslichkeitskoeffizienten [ 47,67,68 ]

Zeichenerklärung zu Tabelle 2:

|             |                                                                                                                        |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H           | Henry-Koeffizient definiert in Glg. ( 1 - 6 )                                                                          |
| K           | Verteilungskoeffizient, $K = y/x$                                                                                      |
| M           | Molmasse des gelösten Gases                                                                                            |
| $M_{LM}$    | Molmasse des gasfreien Lösungsmittels                                                                                  |
| P           | Gesamtdruck                                                                                                            |
| p           | Teildruck des Gases beim Lösungsgleichgewicht                                                                          |
| $p_O$       | Bezugsdruck des Gases ( 980, 665 mbar )                                                                                |
| $p_{LM}$    | Teildruck des Lösungsmittels über der Gaslösung                                                                        |
| q           | in 100 g Lösungsmittel gelöste Gasmenge                                                                                |
| S           | Solubility, $S = V_N / m_{LM} p$                                                                                       |
| T           | absolute Temperatur bei Einstellung des Lösungsgleichgewichtes                                                         |
| $T_O$       | Normtemperatur 273,15 K, $0^\circ\text{C}$                                                                             |
| w           | Masse des gelösten Gases ausgedrückt in Gew. - % der Gaslösung                                                         |
| x           | beim Gasteildruck p gemessene Gleichgewichtskonzentration des Gases in der flüssigen Phase, ausgedrückt als Molenbruch |
| y           | Gleichgewichtskonzentration des Gases in der koexistierenden Gasphase, ausgedrückt als Molenbruch                      |
| z           | Konzentration der gasfreien wäßrigen Lösung in g Gelöstes pro 100 g $\text{H}_2\text{O}$                               |
| $\alpha$    | Bunsenscher Absorptionskoeffizient, $\alpha = V_N/V_{LM}p$                                                             |
| $\alpha^*$  | abgewandelter Bunsenscher Absorptionskoeffizient                                                                       |
| $\alpha'$   | Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient, $\alpha' = V/V_{LM}$                                                             |
| $\alpha'_H$ | Horiutischer Löslichkeitskoeffizient                                                                                   |
| $\beta$     | Kuenenscher Absorptionskoeffizient, $\beta = V_N/m_{LM}p$                                                              |
| $\beta^*$   | abgewandelter Kuenenscher Absorptionskoeffizient                                                                       |
| $\gamma$    | Raoultischer Löslichkeitskoeffizient, $\gamma = m / V_{LM}p$                                                           |
| $\lambda$   | Technischer Löslichkeitskoeffizient, def.Glg. (1-29)                                                                   |
| $\Lambda$   | Löslichkeitskoeffizient, $\Lambda = n / m_{LM}p$                                                                       |
| $\rho_g$    | Dichte des gasfreien Lösungsmittels beim Druck P und bei der Temperatur des Lösungsgleichgewichtes                     |

Tab. 3 Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\rho = \rho_{20} - m (t - 20)$$

t in °C,  $\rho$  in g/cm<sup>3</sup>, m in g / °C cm<sup>3</sup>

| Stoff                               | $\rho_{20}$ | m · 10 <sup>4</sup> |
|-------------------------------------|-------------|---------------------|
| Dibutylphthalat                     | 1,045       | 7,875               |
| Diisobutyl-                         | 1,0358      | 7,975               |
| Bis-2(ethylhexyl)-                  | 0,9813      | 7,325               |
| Dibutylglykol-                      | 1,0570      | 7,950               |
| Dimethylglykol-                     | 1,1740      | 8,500               |
| Benzylbutyl-                        | 1,1180      | 7,833               |
| Polypropandioladipat                | 1,1460      | 9,250               |
| Diisononyl-                         | 0,9252      | 6,850               |
| Diisodecylphthalat                  | 0,9630      | 6,775               |
| Bis-2(ethylhexyl)adipat             | 0,9227      | 7,375               |
| Tri-n-butylphosphat                 | 0,9766      | 8,900               |
| Tri-isobutyl-                       | 0,9643      | 8,425               |
| Tris-2(ethylhexyl)-                 | 0,9203      | 7,075               |
| Trikresyl-                          | 1,1718      | 8,125               |
| Dioctylsebazinat                    | 0,9249      | 8,200               |
| Ölsäuredecylester                   | 0,8613      | 6,400               |
| Diethylmalonsäuredi-<br>methylester | 1,0248      | 9,300               |
| Alkylsulfonsäureester               | 1,0451      | 7,350               |
| d.Kresols u. Phenols                |             |                     |
| Hexamethylphosphorsäure-<br>triamid | 1,0242      | 8,170               |
| Laurinsäurehexylester               | 0,8520      | 6,000               |
| Thioether d. Methyloleats           | 0,9475      | 6,620               |
| Thioether d. Decyloleats            | 0,9170      | 6,000               |
| Tetramethylensulfon                 | 1,2690      | 8,333               |
| Butyrolacton                        | 1,1300      | 9,833               |

Tab. 3 Fortsetzung

| Stoff                                | $\rho_{20}$ | $m \cdot 10^4$ |
|--------------------------------------|-------------|----------------|
| Hexandion-2,5                        | 0,8941      | 5,500          |
| Cyclohexanon                         | 0,8830      | 5,666          |
| Propandiol-1,2                       | 1,0284      | 6,733          |
| Propandiol-1,3                       | 1,0458      | 5,133          |
| 4-Methylcyclohexanol                 | 0,9160      | 6,900          |
| Ethylenglykol                        | 1,1121      | 7,017          |
| Triethylenglykol                     | 1,1190      | 7,666          |
| Tetraethylenglykol                   | 1,1200      | 7,750          |
| Polyethylenglykol 300                | 1,1243      | 7,717          |
| Polyethylenglykol 400                | 1,1220      | 7,666          |
| Polyethylenglykol 600                | 1,1220      | 8,500          |
| Polyethylenglykol 800                | 1,1400      | 10,166         |
| Triethylenglykol-<br>dimethylether   | 0,9905      | 11,050         |
| Tetraethylenglykol-<br>dimethylether | 1,0180      | 7,825          |

Tab. 4 CS<sub>2</sub> Hydrolyse, 0,67 m NaOH, 165 μmol CS<sub>2</sub> t = 23°C

| Zeit: | Sulfid: E = 1671 ./molcm<br>λ = 250 nm |            | DTC: E = 10 500 l/molcm<br>λ = 272 nm |            | Trithiocarbonat: E = 18 500 l/molcm<br>λ = 336 nm |            |
|-------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------------------|------------|
|       | E (-)                                  | c (μmol/l) | E (-)                                 | c (μmol/l) | E (-)                                             | c (μmol/l) |
| 4     | 0,080                                  | 47,88      | 0,202                                 | 19,24      | 0,004                                             | 0,216      |
| 11    | 0,180                                  | 107,72     | 0,462                                 | 44,00      | 0,013                                             | 0,703      |
| 20    | 0,285                                  | 170,56     | 0,650                                 | 61,90      | 0,025                                             | 1,35       |
| 30    | 0,350                                  | 209,46     | 0,710                                 | 67,62      | 0,035                                             | 1,89       |
| 40    | 0,395                                  | 236,39     | 0,698                                 | 66,48      | 0,042                                             | 2,27       |
| 50    | 0,430                                  | 257,33     | 0,648                                 | 61,71      | 0,046                                             | 2,49       |
| 60    | 0,460                                  | 275,28     | 0,588                                 | 56,00      | 0,049                                             | 2,65       |
| 75    | 0,480                                  | 287,25     | 0,475                                 | 45,24      | 0,051                                             | 2,76       |
| 90    | 0,493                                  | 295,03     | 0,370                                 | 35,24      | 0,051                                             | 2,76       |
| 105   | 0,500                                  | 299,22     | 0,279                                 | 26,57      | 0,052                                             | 2,81       |
| 120   | 0,500                                  | 299,22     | 0,211                                 | 20,10      | 0,052                                             | 2,81       |
| 135   | 0,500                                  | 299,22     | 0,156                                 | 14,86      | 0,052                                             | 2,81       |
| 150   | 0,490                                  | 293,24     | 0,116                                 | 11,05      | 0,052                                             | 2,81       |

Tab. 5 CS<sub>2</sub> - Hydrolyse, 0,67 m LiOH, 165 μmol CS<sub>2</sub> t = 23°C

| Zeit | Sulfid: E = 1629 l/molcm<br>λ = 250 nm |            | DTC: E = 10 500 l/molcm<br>λ = 272 nm |            | Trithiocarbonat: E = 18 500 l/molcm<br>λ = 336 nm |            |
|------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------------------|------------|
|      | E (-)                                  | c (μmol/l) | E (-)                                 | c (μmol/l) | E (-)                                             | c (μmol/l) |
| 4    | 0,066                                  | 40,52      | 0,180                                 | 17,14      | 0,002                                             | 0,108      |
| 11   | 0,160                                  | 98,22      | 0,397                                 | 37,81      | 0,010                                             | 0,541      |
| 20   | 0,252                                  | 154,70     | 0,541                                 | 51,52      | 0,023                                             | 1,24       |
| 30   | 0,321                                  | 197,05     | 0,584                                 | 55,62      | 0,036                                             | 1,95       |
| 40   | 0,379                                  | 232,66     | 0,565                                 | 53,81      | 0,044                                             | 2,38       |
| 50   | 0,420                                  | 257,83     | 0,514                                 | 48,95      | 0,051                                             | 2,76       |
| 60   | 0,460                                  | 282,30     | 0,448                                 | 42,67      | 0,055                                             | 2,97       |
| 75   | 0,480                                  | 294,66     | 0,348                                 | 33,14      | 0,059                                             | 3,19       |
| 90   | 0,490                                  | 300,80     | 0,262                                 | 24,95      | 0,061                                             | 3,30       |
| 105  | 0,490                                  | 300,80     | 0,194                                 | 18,48      | 0,063                                             | 3,41       |
| 120  | 0,490                                  | 300,80     | 0,143                                 | 13,62      | 0,064                                             | 3,46       |
| 135  | 0,490                                  | 300,80     | 0,106                                 | 10,10      | 0,065                                             | 3,51       |
| 150  | 0,490                                  | 300,80     | 0,080                                 | 7,62       | 0,066                                             | 3,57       |
| 180  | 0,490                                  | 300,80     | 0,048                                 | 4,57       | 0,066                                             | 3,57       |

Tab. 6  $\text{CS}_2$  - Hydrolyse,

0,67 m KCl,

165  $\mu\text{mol CS}_2$

$t = 23^\circ\text{C}$

| Zeit | Sulfid: $\epsilon = 1610 \text{ l/molcm}$<br>$\lambda = 250 \text{ nm}$ |                       | DTC: $\epsilon = 10500 \text{ l/molcm}$<br>$\lambda = 272 \text{ nm}$ |                       | Trithiocarbonat: $\epsilon = 18500 \text{ l/molcm}$<br>$\lambda = 336 \text{ nm}$ |                       |
|------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|      | $E (-)$                                                                 | $c (\mu\text{mol/l})$ | $E (-)$                                                               | $c (\mu\text{mol/l})$ | $E (-)$                                                                           | $c (\mu\text{mol/l})$ |
| 4    | 0,110                                                                   | 68,32                 | 0,296                                                                 | 28,19                 | 0,009                                                                             | 0,486                 |
| 11   | 0,215                                                                   | 133,54                | 0,535                                                                 | 50,95                 | 0,018                                                                             | 0,973                 |
| 20   | 0,296                                                                   | 183,85                | 0,682                                                                 | 64,95                 | 0,028                                                                             | 1,51                  |
| 30   | 0,353                                                                   | 219,25                | 0,728                                                                 | 69,33                 | 0,036                                                                             | 1,95                  |
| 40   | 0,386                                                                   | 239,75                | 0,698                                                                 | 66,48                 | 0,041                                                                             | 2,22                  |
| 50   | 0,410                                                                   | 254,66                | 0,639                                                                 | 60,86                 | 0,044                                                                             | 2,38                  |
| 60   | 0,420                                                                   | 260,87                | 0,563                                                                 | 53,62                 | 0,045                                                                             | 2,43                  |
| 75   | 0,428                                                                   | 265,84                | 0,452                                                                 | 43,05                 | 0,046                                                                             | 2,49                  |
| 90   | 0,435                                                                   | 270,19                | 0,353                                                                 | 33,62                 | 0,046                                                                             | 2,49                  |
| 105  | 0,470                                                                   | 291,93                | 0,273                                                                 | 26,00                 | 0,046                                                                             | 2,49                  |
| 120  | 0,435                                                                   | 270,19                | 0,210                                                                 | 20,00                 | 0,046                                                                             | 2,49                  |
| 135  | 0,435                                                                   | 270,19                | 0,162                                                                 | 15,43                 | 0,046                                                                             | 2,49                  |
| 150  | 0,420                                                                   | 260,87                | 0,125                                                                 | 11,90                 | 0,046                                                                             | 2,49                  |

Tab. 7  $\text{CS}_2$  - Hydrolyse in 1 m KOH

$t = 23^\circ\text{C}$

| Zeit | Sulfid: $\epsilon = 1550 \text{ l/molcm}$<br>$\lambda = 250 \text{ nm}$ |                       | DTC: $\epsilon = 10500 \text{ l/molcm}$<br>$\lambda = 272 \text{ nm}$ |                       | Trithiocarbonat: $\epsilon = 18500 \text{ l/molcm}$<br>$\lambda = 336 \text{ nm}$ |                       |
|------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|      | $E (-)$                                                                 | $c (\mu\text{mol/l})$ | $E (-)$                                                               | $c (\mu\text{mol/l})$ | $E (-)$                                                                           | $c (\mu\text{mol/l})$ |
| 4    | 0,120                                                                   | 77,42                 | 0,344                                                                 | 32,76                 | 0,003                                                                             | 0,162                 |
| 11   | 0,230                                                                   | 148,39                | 0,618                                                                 | 58,86                 | 0,011                                                                             | 0,595                 |
| 20   | 0,308                                                                   | 198,71                | 0,773                                                                 | 73,62                 | 0,020                                                                             | 1,08                  |
| 30   | 0,350                                                                   | 225,81                | 0,816                                                                 | 77,71                 | 0,027                                                                             | 1,46                  |
| 40   | 0,375                                                                   | 241,94                | 0,795                                                                 | 75,71                 | 0,031                                                                             | 1,68                  |
| 50   | 0,385                                                                   | 248,39                | 0,738                                                                 | 70,29                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 60   | 0,395                                                                   | 254,84                | 0,669                                                                 | 63,71                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 75   | 0,403                                                                   | 260,00                | 0,560                                                                 | 53,33                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 90   | 0,390                                                                   | 252,00                | 0,465                                                                 | 44,29                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 105  | 0,410                                                                   | 264,52                | 0,383                                                                 | 36,48                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 120  | 0,410                                                                   | 264,52                | 0,316                                                                 | 30,10                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 135  | 0,410                                                                   | 264,52                | 0,259                                                                 | 24,67                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |
| 150  | 0,390                                                                   | 252,00                | 0,213                                                                 | 20,29                 | 0,033                                                                             | 1,78                  |

Tab. 8 CS<sub>2</sub> - Hydrolyse in 0,5 m KOH

t = 23°C

| Zeit | Sulfid: E = 1650 1/molcm<br>λ = 250 nm |            | DTC: E = 10 500 1/molcm<br>λ = 272 nm |            | Trithiocarbonat: E = 18 500 1/molcm<br>λ = 336 nm |            |
|------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------------------|------------|
|      | E (-)                                  | c (μmol/l) | E (-)                                 | c (μmol/l) | E (-)                                             | c (μmol/l) |
| 4    | 0,048                                  | 29,09      | 0,140                                 | 13,33      | 0,001                                             | 0,054      |
| 11   | 0,105                                  | 63,64      | 0,256                                 | 24,38      | 0,005                                             | 0,270      |
| 20   | 0,164                                  | 99,39      | 0,324                                 | 30,86      | 0,010                                             | 0,541      |
| 30   | 0,215                                  | 130,30     | 0,332                                 | 31,62      | 0,015                                             | 0,811      |
| 40   | 0,240                                  | 145,50     | 0,307                                 | 29,24      | 0,018                                             | 0,973      |
| 50   | 0,280                                  | 169,70     | 0,274                                 | 26,10      | 0,020                                             | 1,08       |
| 60   | 0,298                                  | 180,61     | 0,233                                 | 22,19      | 0,022                                             | 1,19       |
| 75   | 0,320                                  | 193,94     | 0,174                                 | 16,57      | 0,024                                             | 1,30       |
| 90   | 0,335                                  | 203,03     | 0,128                                 | 12,19      | 0,025                                             | 1,35       |
| 105  | 0,360                                  | 218,18     | 0,090                                 | 8,57       | 0,025                                             | 1,35       |
| 120  | 0,350                                  | 212,12     | 0,060                                 | 5,71       | 0,025                                             | 1,35       |
| 135  | 0,360                                  | 218,18     | 0,040                                 | 3,81       | 0,025                                             | 1,35       |
| 150  | 0,365                                  | 221,21     | 0,032                                 | 3,05       | 0,025                                             | 1,35       |

Tab. 9 CS<sub>2</sub> - Hydrolyse in 0,1 m KOH

t = 23°C

| Zeit | Sulfid: E = 1817 1/molcm<br>λ = 250 nm |            | DTC: E = 10 500 1/molcm<br>λ = 272 nm |            | Trithiocarbonat: E = 18 500 1/molcm<br>λ = 336 nm |            |
|------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------------------|------------|
|      | E (-)                                  | c (μmol/l) | E (-)                                 | c (μmol/l) | E (-)                                             | c (μmol/l) |
| 4    | 0,008                                  | 4,40       | 0,011                                 | 1,05       | 0,000                                             | 0,000      |
| 11   | 0,019                                  | 10,46      | 0,012                                 | 1,14       | 0,000                                             | 0,000      |
| 20   | 0,031                                  | 17,06      | 0,013                                 | 1,24       | 0,000                                             | 0,000      |
| 30   | 0,045                                  | 24,77      | 0,012                                 | 1,14       | 0,000                                             | 0,000      |
| 40   | 0,060                                  | 33,02      | 0,011                                 | 1,05       | 0,001                                             | 0,054      |
| 50   | 0,071                                  | 39,08      | 0,010                                 | 0,95       | 0,001                                             | 0,054      |
| 60   | 0,084                                  | 46,23      | 0,009                                 | 0,86       | 0,002                                             | 0,110      |
| 75   | 0,097                                  | 53,38      | 0,008                                 | 0,76       | 0,003                                             | 0,162      |
| 90   | 0,110                                  | 60,54      | 0,007                                 | 0,66       | 0,004                                             | 0,216      |
| 105  | 0,119                                  | 65,49      | 0,006                                 | 0,57       | 0,005                                             | 0,270      |
| 135  | 0,128                                  | 70,45      | 0,005                                 | 0,48       | 0,005                                             | 0,270      |
| 150  | 0,150                                  | 82,55      | 0,005                                 | 0,48       | 0,005                                             | 0,270      |

Tab. 10 Meßergebnisse zur Zerfallskonstantenbestimmung von  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$

in 0,72 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $1,994 \cdot 10^{-4}$                | - 8,52                             |
| 10    | $1,632 \cdot 10^{-4}$                | - 8,72                             |
| 20    | $1,310 \cdot 10^{-4}$                | - 8,94                             |
| 30    | $1,062 \cdot 10^{-4}$                | - 9,15                             |
| 40    | $8,481 \cdot 10^{-5}$                | - 9,37                             |
| 50    | $7,12 \cdot 10^{-5}$                 | - 9,55                             |

in 0,9 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $1,878 \cdot 10^{-4}$                | - 8,58                             |
| 10    | $1,545 \cdot 10^{-4}$                | - 8,77                             |
| 20    | $1,330 \cdot 10^{-4}$                | - 8,92                             |
| 30    | $1,056 \cdot 10^{-4}$                | - 9,15                             |
| 40    | $8,653 \cdot 10^{-5}$                | - 9,35                             |
| 50    | $7,048 \cdot 10^{-5}$                | - 9,56                             |

in 1,35 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $2,373 \cdot 10^{-4}$                | - 8,34                             |
| 10    | $2,15 \cdot 10^{-4}$                 | - 8,44                             |
| 20    | $2,065 \cdot 10^{-4}$                | - 8,48                             |
| 30    | $1,939 \cdot 10^{-4}$                | - 8,54                             |
| 40    | $1,784 \cdot 10^{-4}$                | - 8,63                             |
| 50    | $1,652 \cdot 10^{-4}$                | - 8,70                             |

Tab. 10 Fortsetzung

in 2,25 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $1,867 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,586                            |
| 10    | $1,819 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,612                            |
| 20    | $1,77 \cdot 10^{-4}$                         | - 8,639                            |
| 30    | $1,714 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,671                            |
| 40    | $1,657 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,705                            |
| 50    | $1,6 \cdot 10^{-4}$                          | - 8,74                             |

in 3,15 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $1,706 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,676                            |
| 10    | $1,691 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,685                            |
| 20    | $1,672 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,696                            |
| 30    | $1,650 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,709                            |
| 40    | $1,624 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,725                            |
| 50    | $1,603 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,738                            |

in 4,05 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $1,540 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,778                            |
| 10    | $1,534 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,782                            |
| 20    | $1,527 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,787                            |
| 30    | $1,519 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,792                            |
| 40    | $1,513 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,796                            |
| 50    | $1,507 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,800                            |

Tab. 10 Fortsetzung

in 4,95 m NaOH

| t min | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 0     | $1,741 \cdot 10^{-4}$                | - 8,6558                           |
| 10    | $1,739 \cdot 10^{-4}$                | - 8,6570                           |
| 20    | $1,738 \cdot 10^{-4}$                | - 8,6576                           |
| 30    | $1,737 \cdot 10^{-4}$                | - 8,6581                           |
| 40    | $1,736 \cdot 10^{-4}$                | - 8,6587                           |
| 50    | $1,735 \cdot 10^{-4}$                | - 8,6593                           |

Tab. 11 Meßergebnisse zur Zerfallskonstantenbestimmung von  $\text{CS}_3^{2-}$ ,  
t = 20°C

in 4,4 m HCl ( pH = - 0,64 )

| t s | $c_{\text{CS}_3^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 30  | $1,075 \cdot 10^{-5}$        | - 11,44                    |
| 90  | $8,377 \cdot 10^{-6}$        | - 11,69                    |
| 180 | $5,293 \cdot 10^{-6}$        | - 12,149                   |
| 270 | $4,118 \cdot 10^{-6}$        | - 12,400                   |
| 360 | $2,178 \cdot 10^{-6}$        | - 13,037                   |

in 1 m HCl ( pH = 0 )

| t s | $c_{\text{CS}_3^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 10  | $2,178 \cdot 10^{-6}$        | - 13,037                   |
| 20  | $1,657 \cdot 10^{-6}$        | - 13,31                    |
| 30  | $1,24 \cdot 10^{-6}$         | - 13,60                    |
| 40  | $1,179 \cdot 10^{-6}$        | - 13,65                    |

Tab. 11 Fortsetzung

bei pH = 3

| t s | $c_{\text{CS}_3^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 0   | $1,664 \cdot 10^{-5}$        | - 11,0                     |
| 10  | $9,235 \cdot 10^{-6}$        | - 11,59                    |
| 20  | $6 \cdot 10^{-6}$            | - 12,023                   |
| 30  | $3,647 \cdot 10^{-6}$        | - 12,52                    |
| 40  | $2,058 \cdot 10^{-6}$        | - 13,09                    |

bei pH = 5

| t s | $c_{\text{CS}_3^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 0   | $3,544 \cdot 10^{-6}$        | - 12,55                    |
| 10  | $2,237 \cdot 10^{-6}$        | - 13,01                    |
| 20  | $1,47 \cdot 10^{-6}$         | - 13,43                    |
| 30  | $8,315 \cdot 10^{-7}$        | - 14,00                    |

bei pH = 7

| t s | $c_{\text{CS}_3^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 0   | $1,67 \cdot 10^{-5}$         | - 11,0                     |
| 10  | $1,317 \cdot 10^{-5}$        | - 11,237                   |
| 20  | $1,13 \cdot 10^{-5}$         | - 11,39                    |
| 30  | $9,12 \cdot 10^{-6}$         | - 11,605                   |
| 40  | $7,239 \cdot 10^{-6}$        | - 11,836                   |

Tab. 11 Fortsetzung

bei pH = 10

| t s | $c_{\text{CS}_3^{2-}}$ mol/l | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 60  | $1,282 \cdot 10^{-5}$        | - 11,046                   |
| 120 | $1,059 \cdot 10^{-5}$        | - 11,455                   |
| 180 | $8,886 \cdot 10^{-5}$        | - 11,631                   |
| 240 | $7,415 \cdot 10^{-6}$        | - 11,812                   |
| 300 | $6,181 \cdot 10^{-6}$        | - 11,994                   |

Tab. 12  $\text{CS}_2$  - Hydrolyse in NaOH

t = 17°C

| t min | c mol/l $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$ | c mol/l $\text{CS}_2$ |
|-------|------------------------------------|-----------------------|
| 5     | 0,95                               | 499,9                 |
| 10    | 1,60                               |                       |
| 15    | 1,90                               | 498,1                 |
| 20    | 2,0                                | 498                   |
| 25    | 2,1                                | 497,9                 |
| 30    | 2,2                                | 497,8                 |
| 35    | 2,3                                | 497,7                 |
| 40    | 2,4                                | 497,65                |

t = 25°C

| t min | c mol/l $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$ | c mol/l $\text{CS}_2$ |
|-------|------------------------------------|-----------------------|
| 5     | 7,65                               |                       |
| 10    | 12,35                              | 0,4                   |
| 15    | 13,8                               | 0,85                  |
| 20    | 13,8                               | 1,15                  |

Tab 12 Fortsetzung

t = 25°C

| t min | c mol/l $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$ | c mol/l $\text{CS}_3^{2-}$ |
|-------|------------------------------------|----------------------------|
| 25    | 13,15                              | 1,55                       |
| 30    | 12,35                              | 2,05                       |
| 35    |                                    | 2,35                       |
| 40    | 11,25                              | 2,75                       |
| 45    | 10,95                              | 3,15                       |
| 50    |                                    | 3,55                       |

| t min | c mol/l $\text{SH}^-$ | c mol/l $\text{CS}_2$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|
| 5     | 18                    | 483,36                |
| 10    | 49                    | 462,55                |
| 15    | 86                    | 442                   |
| 20    | 119                   | 424,25                |
| 25    | 145                   | 411,95                |
| 30    |                       | 397,64                |
| 35    | 202                   | 383,45                |
| 40    | 224                   | 372,67                |
| 45    |                       | 366,41                |
| 50    | 258                   | 353,4                 |

t = 35°C

| t min | c mol/l $\text{SH}^-$ | c mol/l $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$ |
|-------|-----------------------|------------------------------------|
| 5     | 3,5                   | 0,95                               |
| 10    | 8,25                  | 0,95                               |
| 15    | 16,75                 | 0,375                              |
| 20    | 28,0                  | 0,275                              |
| 25    | 39,25                 | 0,225                              |
| 30    | 50,0                  | 0,175                              |

Tab. 12 Fortsetzung

| t min | c mol/l | CS <sub>2</sub> |
|-------|---------|-----------------|
| 5     | 497,05  |                 |
| 10    | 494,92  |                 |
| 15    | 487,8   |                 |
| 20    | 485,7   |                 |
| 25    | 480,15  |                 |
| 30    | 473,3   |                 |

t = 50°C

| t min | c mol/l | SH <sup>-</sup> | c mol/l | CS <sub>2</sub> O <sup>2-</sup> |
|-------|---------|-----------------|---------|---------------------------------|
| 5     | 33,5    |                 | 0,95    |                                 |
| 10    | 61,5    |                 | 0,85    |                                 |
| 15    | 86,5    |                 | 0,775   |                                 |
| 20    | 94,5    |                 | 0,625   |                                 |
| 25    | 97,0    |                 | 0,475   |                                 |
| 30    | 98,5    |                 | 0,4     |                                 |
| 40    | 99      |                 | 0,35    |                                 |
| 50    | 99,5    |                 | 0,35    |                                 |
| 60    | 100     |                 | 0,35    |                                 |
| 70    | 100,5   |                 | 0,35    |                                 |
| 80    | 101     |                 | 0,35    |                                 |
| 90    | 101,5   |                 | 0,35    |                                 |
| 100   | 101,8   |                 | 0,35    |                                 |

Tab. 12 Fortsetzung

$t = 50^{\circ}\text{C}$

| t min | c mol/l $\text{CS}_2$ |
|-------|-----------------------|
| 5     | 482,3                 |
| 10    | 468,4                 |
| 15    | 456,72                |
| 20    | 452,8                 |
| 25    | 450,6                 |
| 30    | 450,5                 |
| 100   | 448,9                 |

$t = 80^{\circ}\text{C}$

| t min | c mol/l $\text{SH}^-$ | c mol/l $\text{CS}_2$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|
| 5     | 169                   | 416                   |
| 10    | 174                   | 413                   |
| 15    | 179,8                 | 410                   |
| 20    | 184                   | 408                   |
| 25    | 190                   | 405                   |
| 30    | 195                   | -                     |
| 35    | 201                   | -                     |
| 40    | 206                   | 397                   |
| 45    | 212                   | -                     |
| 50    | 217                   | 391,5                 |

Tab. 13 Zerfall von  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  in 4,95 m NaOH

$t = 50^\circ\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-----------------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 0               | $2,116 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,46                             |
| 10              | $1,897 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,569                            |
| 20              | $1,725 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,664                            |
| 30              | $1,497 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,806                            |
| 40              | $1,325 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,928                            |

$t = 80^\circ\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_2\text{O}^{2-}}$ |
|-----------------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 2               | $1,605 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,736                            |
| 3               | $1,291 \cdot 10^{-4}$                        | - 8,954                            |
| 4               | $1,005 \cdot 10^{-4}$                        | - 9,2                              |
| 5               | $7,58 \cdot 10^{-5}$                         | - 9,487                            |
| 6               | $5,676 \cdot 10^{-5}$                        | - 9,776                            |

Tab. 14 Zerfall von  $\text{CS}_3^{2-}$  bei pH = 10

$t = 50^\circ\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $c_{\text{CS}_3^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 0               | $2,882 \cdot 10^{-5}$                | - 10,454                   |
| 10              | $1,234 \cdot 10^{-5}$                | - 11,255                   |
| 20              | $5,294 \cdot 10^{-6}$                | - 12,149                   |
| 30              | $2,353 \cdot 10^{-6}$                | - 12,96                    |

Tab. 14 Fortsetzung

$t = 80^{\circ}\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $c_{\text{CS}_3^{2-}} \text{ mol/l}$ | $\ln c_{\text{CS}_3^{2-}}$ |
|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 0               | $4,188 \cdot 10^{-5}$                | - 10,08                    |
| 1               | $2,482 \cdot 10^{-5}$                | - 10,603                   |
| 2               | $1,305 \cdot 10^{-5}$                | - 11,246                   |
| 3               | $6,588 \cdot 10^{-6}$                | - 11,93                    |
| 4               | $3,647 \cdot 10^{-6}$                | - 12,52                    |

Tab. 15 Umsetzung von  $\text{CS}_2$  in alkalischer PEG 400 - Lösung  $t = 35^{\circ}\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $E_X -$ | $E_S -$ |
|-----------------|---------|---------|
| 5               | 1,18    | 1       |
| 10              | 1,32    | 1,04    |
| 15              | 1,35    | 1,08    |
| 20              | 1,36    | 1,09    |
| 25              | 1,41    | 1,10    |
| 30              | 1,46    | 1,13    |
| 35              | 1,47    | 1,14    |
| 40              | -       | 1,14    |
| 45              | 1,64    | 1,14    |
| 50              | 1,68    | 1,14    |

Tab. 15 Fortsetzung

$t = 50^{\circ}\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $E_X$ — | $E_S$ — |
|-----------------|---------|---------|
| 5               | 0,68    | 0,43    |
| 10              | 0,70    | 0,45    |
| 15              | 0,68    | 0,46    |
| 20              | 0,67    | 0,44    |
| 25              | 0,68    | 0,455   |
| 30              | —       | —       |
| 35              | 0,67    | 0,42    |
| 40              | —       | —       |
| 45              | 0,70    | 0,42    |
| 55              | 0,68    | 0,42    |
| 65              | 0,66    | 0,40    |
| 75              | 0,72    | 0,32    |

$t = 80^{\circ}\text{C}$

| $t \text{ min}$ | $E_X$ — | $E_S$ — |
|-----------------|---------|---------|
| 5               | 0,125   | 0,1045  |
| 10              | 0,12    | 0,109   |
| 15              | 0,112   | 0,11    |
| 20              | 0,10    | 0,106   |
| 25              | 0,092   | 0,1     |
| 30              | 0,079   | 0,09    |
| 35              | 0,072   | 0,082   |
| 40              | 0,072   | 0,08    |
| 45              | 0,072   | 0,08    |

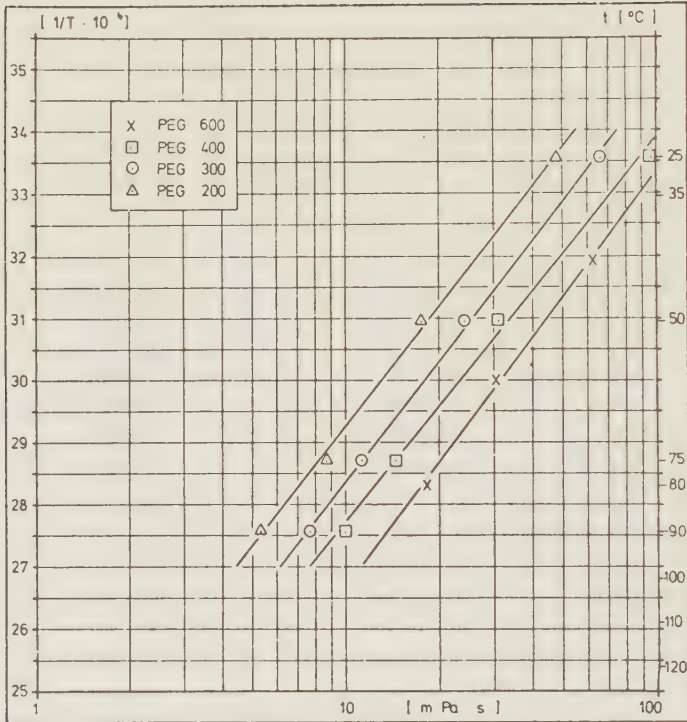


Abb.1: Dynamische Viskosität von Polyethylenglykolen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur

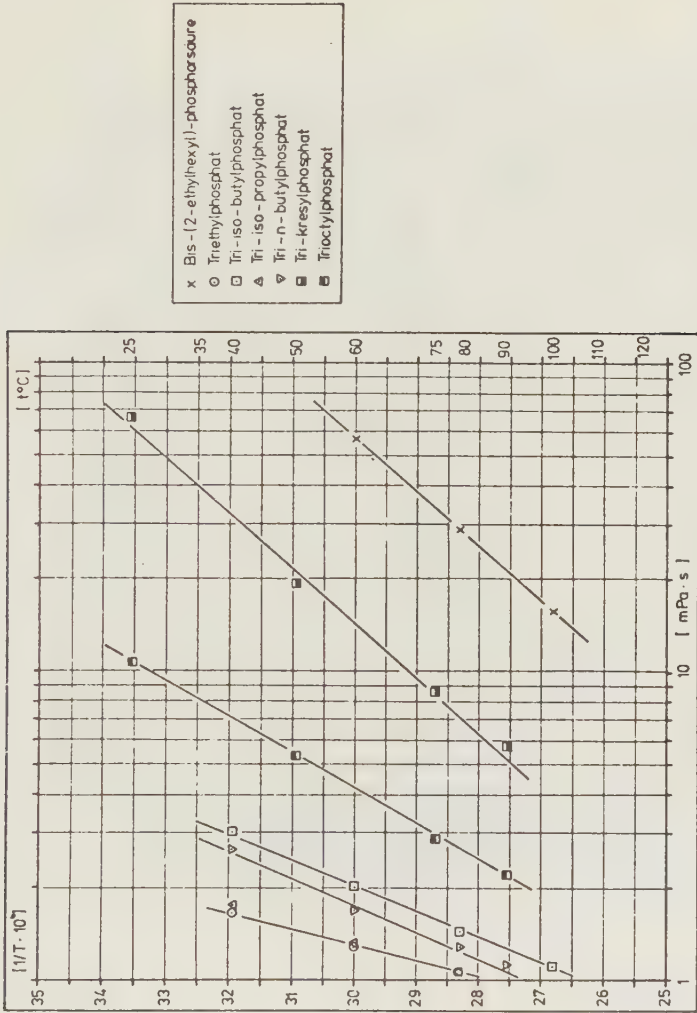


Abb 2: Dynamische Viskosität von Phosphorsäureestern als Funktion der reziproken absoluten Temperatur

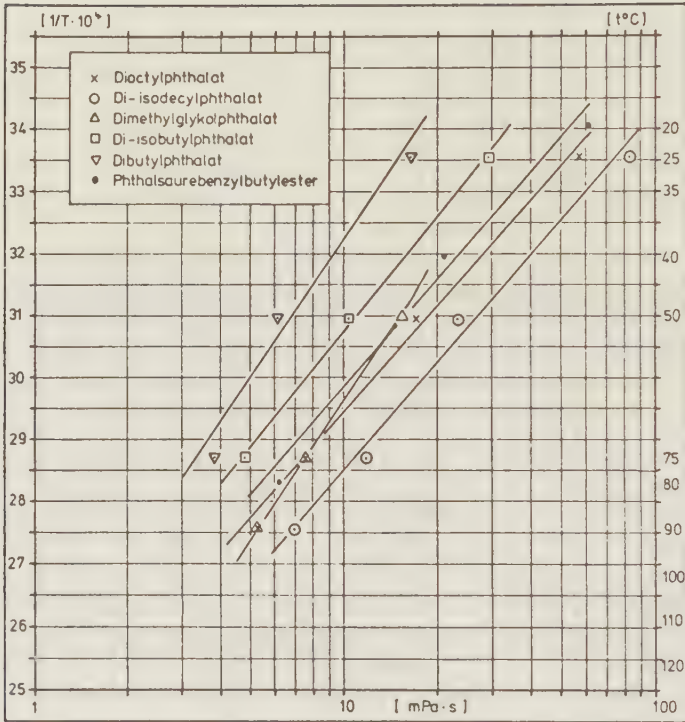


Abb 3: Dynamische Viskosität von Phthalsäureestern als Funktion der reziproken absoluten Temperatur

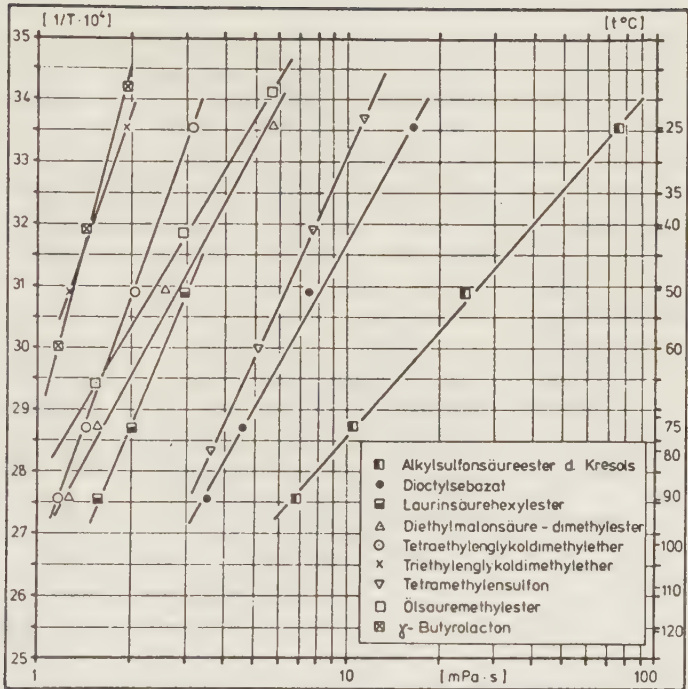


Abb 4: Dynamische Viskosität organischer Flüssigkeiten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur

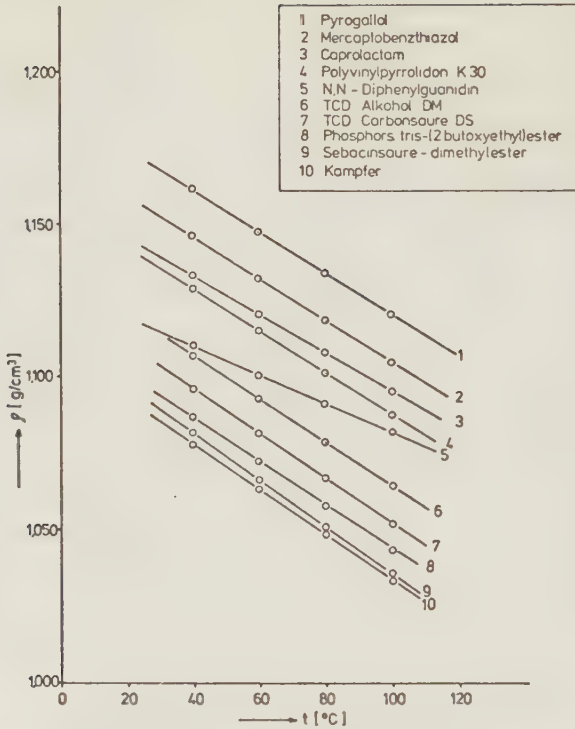


Abb.5: Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur für 20Gew.-%ige Lösungen in Polyethylenglykol 400

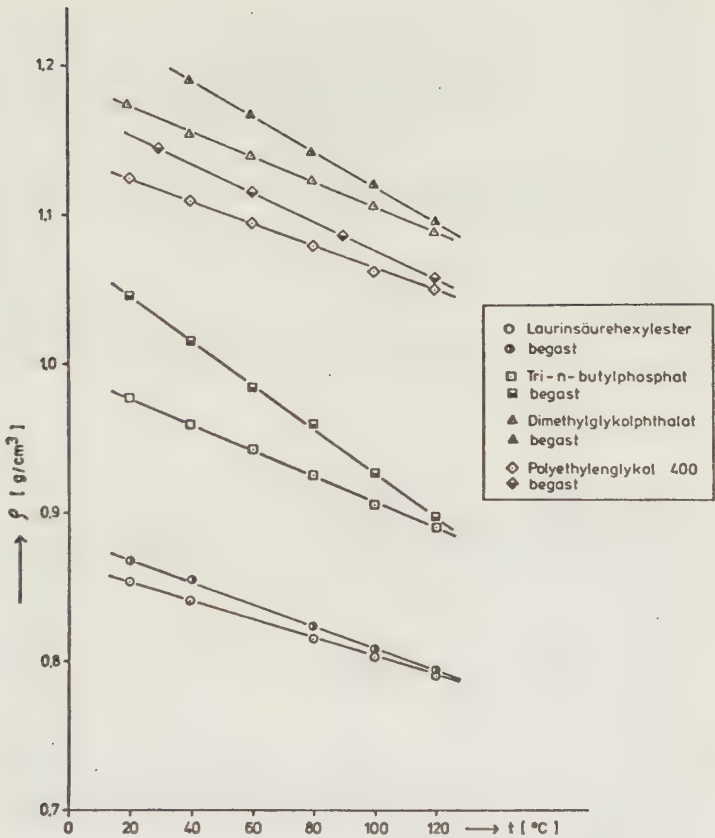


Abb. 6: Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur von mit  
SO<sub>2</sub> begasten (p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 977 mbar) und nicht begasten

Flüssigkeiten

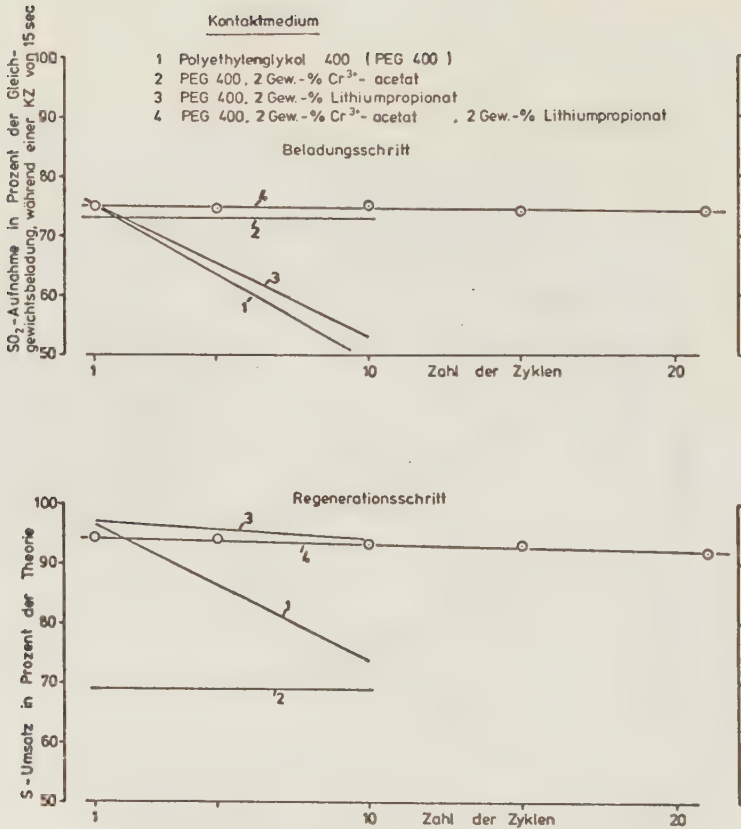


Abb.7: SO<sub>2</sub> - Löslichkeit bei 55°C und Verlauf der Claus-  
reaktion in Polyethylenglykol 400 - Salzlösungen bei 120°C  
in Abhängigkeit von der Anzahl der Absorption -  
Regenerationszyklen

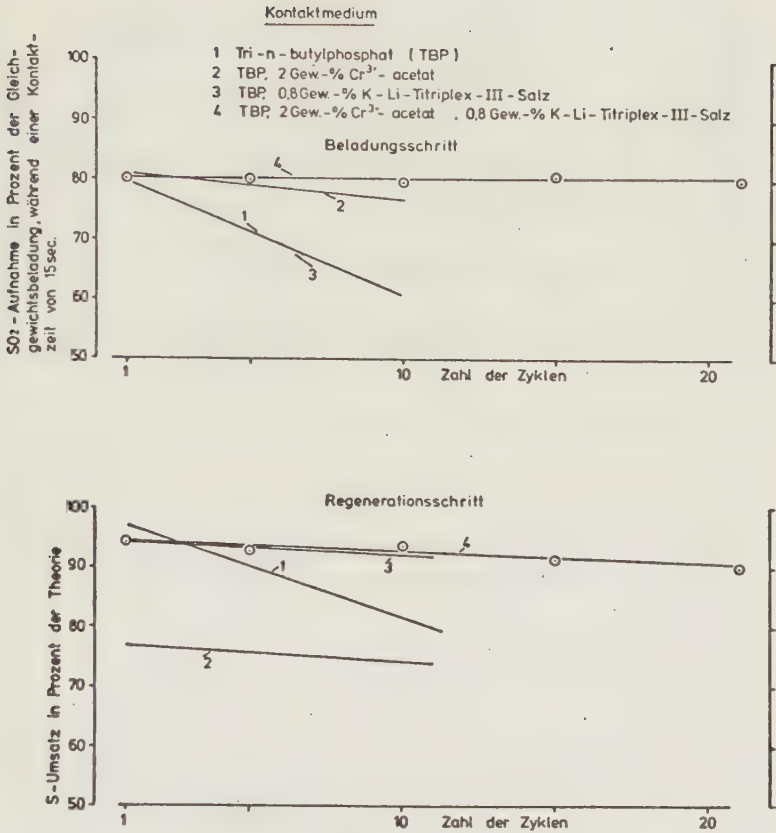


Abb.8: SO<sub>2</sub>-Löslichkeit bei 55°C und Verlauf der Claus-  
reaktion in Tri-n-butylphosphat - Salzlösungen bei 120°C  
in Abhängigkeit von der Anzahl der Absorptions -  
Regenerationszyklen

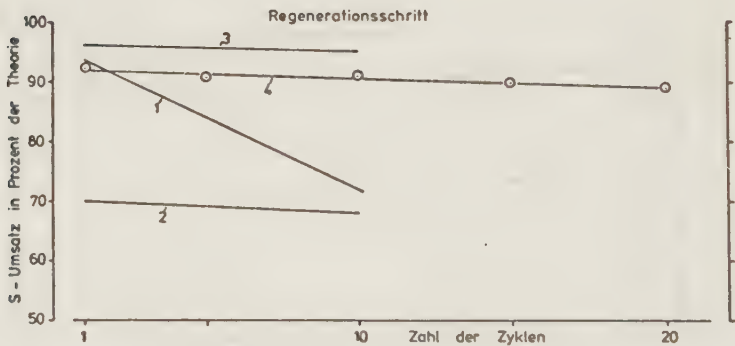
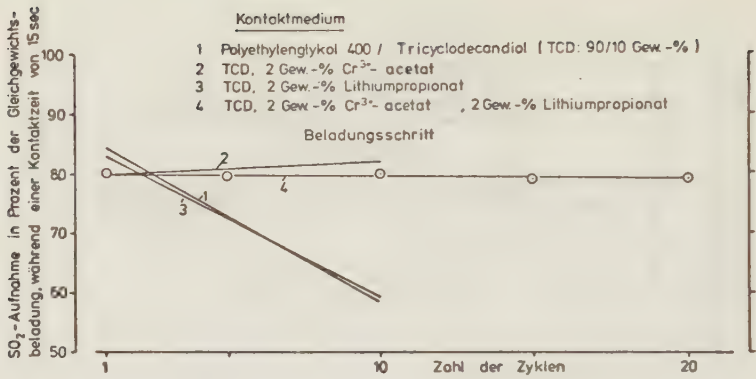


Abb.9:  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit bei 55°C und Verlauf der Claus-  
reaktion in Polyethylenglykol 400 / Tricyclodecandiol -  
Salzlösungen bei 120°C in Abhängigkeit von der Anzahl  
der Absorptions - Regenerationszyklen

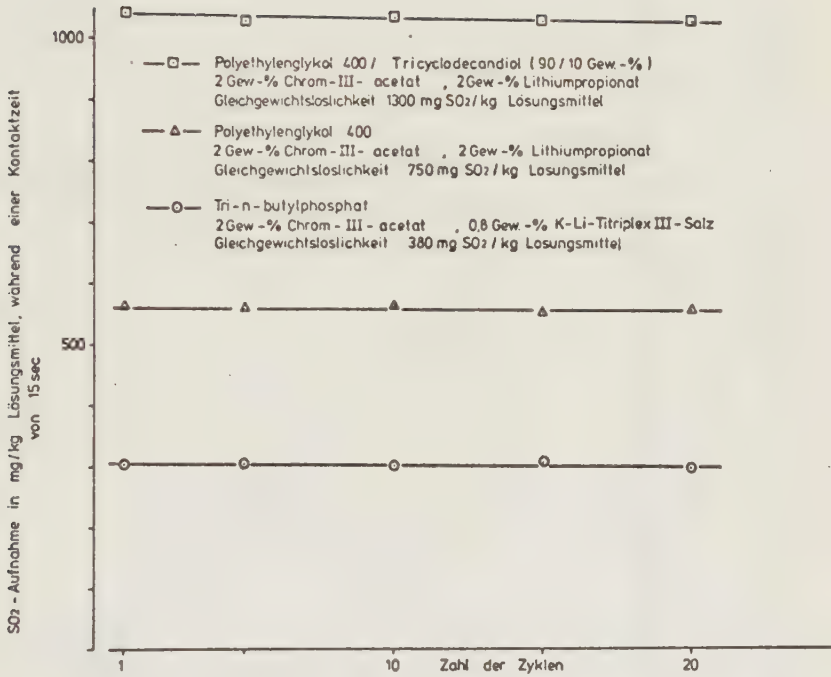


Abb10:  $\text{SO}_2$  - Löslichkeit bei 55°C in Lösungen von Salzen in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Anzahl der Absorptions - Regenerationszyklen

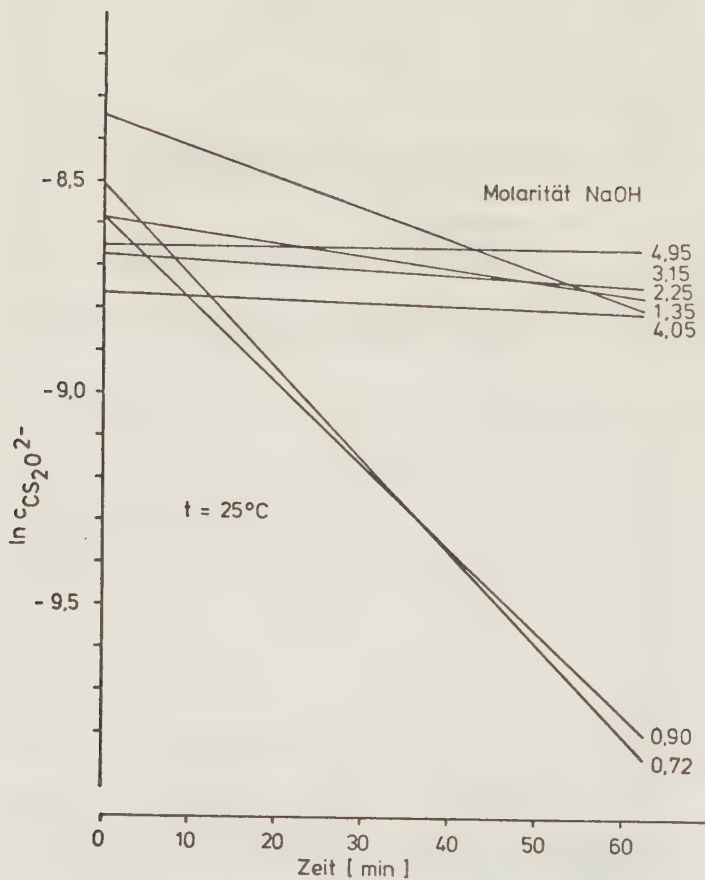


Abb.11: Zerfall von  $\text{CS}_2\text{O}_2^-$  in Natronlauge



Abb.12: Zerfall von  $\text{CS}_3^{2-}$  bei verschiedenen pH - Werten

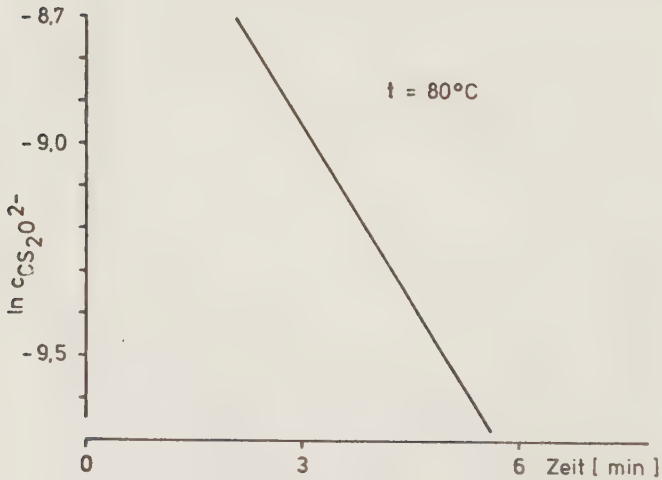
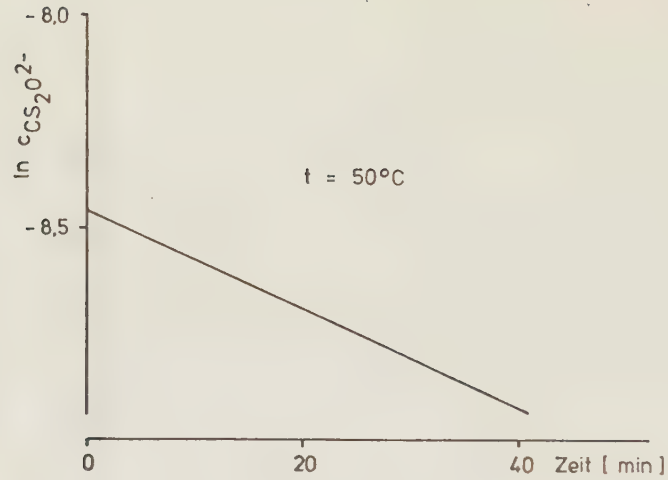


Abb.13: Zerfall von  $\text{CS}_2\text{O}^{2-}$  in 4,95m

NaOH

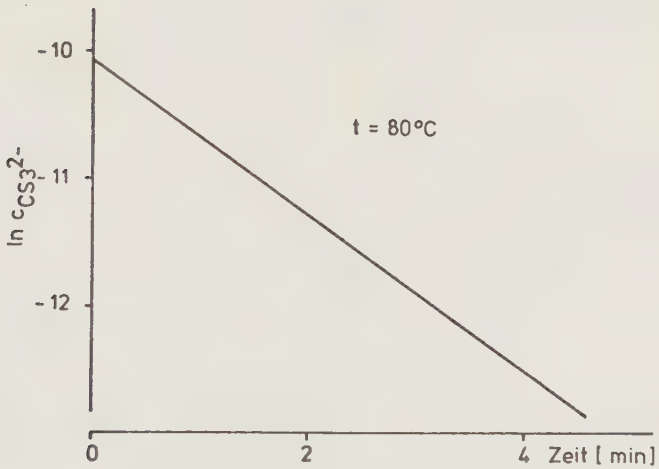
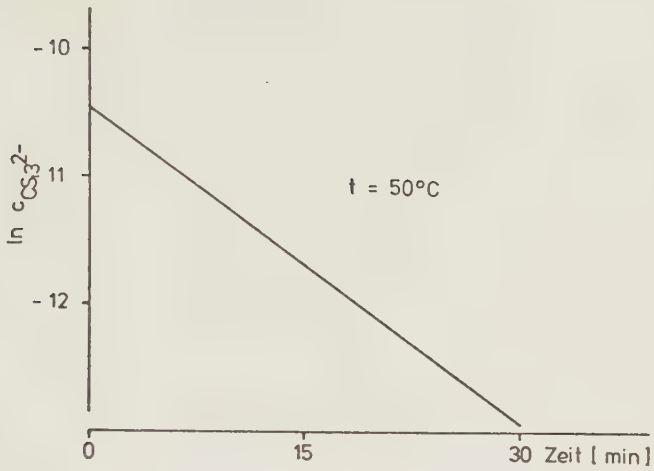


Abb.14: Zerfall von  $CS_3^{2-}$  bei pH = 10



## Lebenslauf

26.01.1945 geb. in Sorau/Niederlausitz  
Vater: Josef Härtel, Bundesbahnsekretär  
Mutter: Anna, geb. Hanslok,

1951 - 1955 Volksschule in Muhr am See, Landkreis  
Gunzenhausen - Weißenburg,

1955 - 1962 Oberrealschule in Gunzenhausen,  
18.07.1962 Oberstufenreife,

1962 - 1966 Lehre am Chemischen Institut der Universi-  
tät Würzburg,  
28.02.1966 Chemielaborant,

1966 - 1969 Studium, Fachrichtung Chemie, am Ohm -  
Polytechnikum Nürnberg,  
15.02.1969 Chemieingenieur, Ing. (grad.),

1969 - 1970 Technischer Angestellter am Institut für  
Technische Chemie II der Universität  
Erlangen - Nürnberg,

20.04.1970 Zuerkennung der Hochschulreife,

1970 - 1974 Halbtagsstätigkeit als technischer Ange-  
stellter am Institut für Technische Che-  
mie II der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Studium des Chemieingenieurwesens an der  
Universität Erlangen - Nürnberg,  
19.02.1974 Diplomhauptprüfung, Dipl. Ing.,

1974 - 1975 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-  
schaftlichen Assistenten,

seit Juni 1975 Wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl  
für Trenntechnik des Institutes für Tech-  
nische Chemie der Universität Erlangen -  
Nürnberg.









